

AGRADECIMENTOS

Ao completar-se uma dissertação de mestrado, surge inevitavelmente a necessidade de recordar o trajecto académico e científico percorrido e deixar registada a minha gratidão a todos os que sob as mais diversas formas e em diferentes contextos contribuíram para o bom sucesso deste trabalho.

Ao Professor Doutor Nuno José Ramos Belino, por todo o apoio, incentivo, valiosos ensinamentos, acompanhamento constante, boa disposição e disponibilidade total mostrada ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Ao Professor Doutor Jorge Reinaldo Oliveira Neves pelos seus conselhos, críticas e sugestões com que valorizou este trabalho, bem como, pela disponibilização dos meios necessários à sua realização.

Ao engenheiro José Heriberto Oliveira do Nascimento pela amizade, boa disposição, incentivo e colaboração prestada.

À Anabela, Técnica do departamento de engenharia têxtil da Universidade do Minho, pelo apoio e colaboração dispensada.

À Ana Maria da Paz Castanheira Bispo pela tradução dos textos.

À empresa Fitecom Comercialização e Industrialização Têxtil pela cedência das amostras.

À empresa Penteadora Sociedade Industrial de Penteação e Fiação de Lãs, S.A. pela cedência das amostras.

Ao meu filho, João Nuno, um pedido de desculpas pela falta de atenção que lhe prestei ao longo deste período.

À minha família, pela paciência, pela força e coragem com que me entusiasmaram na concretização deste objectivo.

Aos meus amigos pela ausência...

AGRADECIMENTOS	i
ÍNDICE	ii
LISTA DE ABREVIATURAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Importância do trabalho realizado.....	1
1.2 - Objectivo do trabalho	2
1.3 - Metodologia	2
1.4 - Estrutura do trabalho	3
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Factores envolventes	5
2.1.1 - A camada do ozono	5
2.1.2 - Radiação solar	6
2.2 - Factores que afectam o nível de radiação solar.....	7
2.3 - Efeitos da exposição da pele à radiação ultravioleta.....	8
2.4 - Protecção ultravioleta conferida pelos têxteis.....	9
2.4.1 - Determinação do factor de protecção ultravioleta.....	10
2.4.2 - Factor de protecção ultravioleta	11
2.4.3 - Cálculo do factor de protecção ultravioleta de um tecido	13
2.5 - Parâmetros que influenciam o factor de protecção ultravioleta de um tecido ...	14
2.5.1 - Substrato têxtil	15
2.5.2 - Densidade	17
2.5.3 - Cor.....	18
2.5.4 - Humidade	19

2.5.5 - Acabamentos	19
2.6 - A fibra de lã.....	20
2.6.1 - Estrutura física da fibra de lã.....	21
2.6.2 - Estrutura química da fibra de lã	23
2.6.3 - Principais propriedades da fibra de lã	26
2.7 - Medição da cor	28
2.7.1 - Breves noções de colorimetria	28
2.7.2 - Espectrofotómetro de reflexão	29
2.7.3 - O espaço cielab.....	30
2.8 - Propriedades e caracterização da superfície.....	32
2.8.1 - Molhabilidade e ângulo de contacto.....	32
2.8.2 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier e reflectância atenuada	34
CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1 - Introdução	35
3.2 - Caracterização da matéria-prima envolvida.....	37
3.3 - Equipamentos laboratoriais/oficinas utilizados.....	38
3.3.1 - Foulard	38
3.3.2 - Estufa.....	39
3.3.3 - Espectrofotómetro de reflexão	39
3.3.4 - Accelerated weathering tester	40
3.3.5 - Espectrofotómetro de duplo feixe com esfera integradora.....	42
3.3.6 - Goniómetro	43
3.3.7 - Equipamento zetasizer nano series.....	44
3.4 - Reagentes e auxiliares	44
3.5 - Metodologia experimental.....	46
3.5.1 - Preparação das amostras.....	46
3.5.2 - Degradação acelerada das amostras	48
3.5.3 - Quantificação da degradação da cor das amostras	49
3.5.4 - Determinação do factor de protecção ultravioleta das amostras	50
3.5.5 - Análise estrutural das amostras	52
CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	53
4.1 - Avaliação da degradação de cor.....	53
4.1.1 - Amostras sem nanoacabamento	53

4.1.2 - Amostras com nanoacabamento.....	56
4.2 - Factor de protecção ultravioleta	62
4.2.1 - Amostras sem nanoacabamento	62
4.2.2 - Amostras com nanoacabamento.....	64
4.3 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier.....	67
4.3.1 - Comparação das amostras sem nanoacabamento com as amostras com nanoacabamento	67
4.4 - Determinação do ângulo de contacto	68
4.5 - Microscopia electrónica de varrimento	70
4.6 - Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio	71
4.6.1 - Diâmetro médio.....	71
4.6.2 - Difraccção de raio-x.....	72
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	73
CAPÍTULO VI – PERSPECTIVAS FUTURAS	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E WEBGRAFIA	77
ANEXOS	80

LISTA DE ABREVIATURAS

UV - Ultravioleta

UVA - Ultravioleta do tipo A

UVB - Ultravioleta do tipo B

UVC - Ultravioleta do tipo C

C - Concentração

g/l - grama por litro

Km - Quilómetros

Nm - Nanometros

UPF - Factor de protecção ultravioleta

SPF - Factor de protecção solar

ARPANSA - Agência Australiana de protecção à radiação e segurança nuclear

ΔE - Diferença de cor

QUV - Accelerated weathring test

NP's - Nanoparticulas

XRD - Difraccção de raio - X

SEM - Microscopia electrónica de varrimento

FTIR - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

CFC - Clorofluorcarbonetos

AATCC - American association of textile chemists and colorists

NP - Norma Portuguesa

NP EN - Versão Portuguesa da norma Europeia

AS - Australian Standard

NZS - New Zealand Sandard

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de radiação solar	6
Figura 2 - Comprimentos de onda da radiação ultravioleta - Fonte: Programa sol amigo in http://solamigo.com.br	7
Figura 3 - Factores que afectam o nível de radiação ultravioleta - Fonte: Programa sol amigo in http://solamigo.com.br	8
Figura 4 - Transmissão da radiação ultravioleta - Fonte: JUAN, Riva. “O que é o UPF de um tecido?”. <i>Química Têxtil</i> , N°73.Dezembro de 2003.....	14
Figura 5 - Protecção contra radiação UV - Fonte: SÁNCHEZ, José. “Têxteis inteligentes”. <i>Química Têxtil</i> , N°82.Março de 2006.....	17
Figura 6 - Variação do UPF de acordo com a densidade - Fonte: Sun protective clothing in http://www.arpana.gov.au	18
Figura 7 - Fibra de lã - Fonte: Fibras proteicas in http://clovisbezerra.tripod.com	21
Figura 8 - Fibra de lã observada por microscopia electrónica - Fonte: The chemical and physical structure of merino wool in http://www.csiro.au/resources/pfk1.html	22
Figura 9 - Estrutura celular da fibra de lã - Fonte: The chemical and physical structure of merino wool in http://www.csiro.au/resources/pfk1.html	22
Figura 10 - Estrutura da queratina	23
Figura 11 - Estrutura α -helicoidal do polímero da queratina - Fonte: HATCH, Kathryn. <i>Textil Science</i> . University of Arizona. West Publishing Company, 1993.....	25
Figura 12 - Ligações iónicas e ligações de cistina - Fonte: HATCH, Kathryn. <i>Textil Science</i> . University of Arizona. West Publishing Company, 1993	26

Figura 13 - Funcionamento do espectrofotômetro de reflexão - Fonte: Fernando Oliveira, 2009	29
Figura 14 - Representação das coordenadas colorimétricas do sistema CIELAB - Fonte: Mudança de cor em concreto in http://www.acrigs.com.br	31
Figura 15 - Ângulo de contacto - Fonte: Tensão superficial in http://alphaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm	33
Figura 16 - Relação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade - Fonte: Tensão superficial in http://alphaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm	34
Figura 17 - Foulard – PADDER BHP da ROACHES.....	38
Figura 18 - Estufa – memmert.....	39
Figura 19 - Espectrofotômetro – DATACOLOR SF 600 PLUS CT.....	40
Figura 20 - QUV Program Mode Schematic	42
Figura 21 - Sistema de medição M 284.....	43
Figura 22 - Aparelho Goniómetro	43
Figura 23 - Equipamento Zetasizer Nano series Nano-Zs (Malvern Instruments).....	44
Figura 24 - Soluções do tipo B	47
Figura 25 - Amostras antes de terem sido sujeitas a qualquer ciclo de degradação.....	48
Figura 26 - Amostra 1 (100% Lã) sem nanoacabamento antes de ter sido sujeita ao QUV (a) e após ter sido sujeita ao ciclo de 24 horas no QUV (b).	49
Figura 27 - Amostra 1 (100%) Lã com nanoacabamento (C = 5g/l) antes de ter sido sujeita ao QUV (a) e após ter sido sujeita ao ciclo de 24 horas no QUV (b).	49

Figura 28 - Normas disponíveis no M 284.....	51
Figura 29 - Ilustração do relatório obtido no M 284	51
Figura 30 - Valores do ângulo de contacto da amostra 100% Lã com nanoacabamento	69
Figura 31 - Imagens SEM da amostra 100% Lã sem e com nanoacabamento.....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de pele - Fonte: Índice UV in http://www.citeve.pt/html-cache/writedoc	9
Tabela 2 - Classificação do UPF - Fonte: Sun protection ratings in http://www.sunproof.com/ratings.htm	12
Tabela 3 - Variação do UPF com a cor - Fonte: SÁNCHEZ, José. “Têxteis inteligentes”. <i>Química Têxtil</i> , N°82.Março de 2006	19
Tabela 4 - Propriedades da fibra de lã - Fonte: HATCH, Kathryn. <i>Textil Science</i> . University of Arizona. West Publishing Company, 1993	27
Tabela 5 - Características técnicas dos tecidos.....	37
Tabela 6 - Composição das soluções usadas no nanoacabamento	46
Tabela 7 - Diferença de cor (ΔE) para as amostras sem nanoacabamento	53
Tabela 8 - Diferença de cor (ΔE) para as amostras com nanoacabamento.....	56
Tabela 9 - Classificação segunda a norma AATCC.....	57
Tabela 10 - Factor de protecção ultravioleta (UPF) para as amostras sem nanoacabamento	62
Tabela 11 - Factor de protecção ultravioleta (UPF) para as amostras com nanoacabamento	64

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação para o cálculo do UPF - Fonte: JUAN, Riva. “O que é o UPF de um tecido?”. <i>Química Têxtil</i> , N°73. Dezembro de 2003.....	13
Equação 2 - Equação para o cálculo da diferença de cor no espaço CIELAB	32

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Permeabilidade aos raios UV de tecidos de algodão, poliéster e de filamentos de poliamida - Fonte: JUAN, Riva. “O que é o UPF de um tecido?”. <i>Química Têxtil</i> , N°73. De dezembro de 2003.....	15
Gráfico 2 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras sem nanoacabamento.....	54
Gráfico 3 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras sem nanoacabamento.....	55
Gráfico 4 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra1 (100% Lã) com nanoacabamento	57
Gráfico 5 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra2 (52% Lã) com nanoacabamento	58
Gráfico 6 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra3 (55% Lã) com nanoacabamento	58
Gráfico 7 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra4 (42% Lã) com nanoacabamento	59
Gráfico 8 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=0,1 g/l de TiO ₂	60
Gráfico 9 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=0,5 g/l de TiO ₂	60
Gráfico 10 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=1 g/l de TiO ₂	61
Gráfico 11 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=5 g/l de TiO ₂	61

Gráfico 12 - UPF das amostras sem nanoacabamento, antes e após exposição ao QUV63	
Gráfico 13 - UPF médio em função da concentração (Antes do QUV).....	65
Gráfico 14 - UPF médio em função da concentração (Depois do QUV).....	66
Gráfico 15 - Espectro de FTIR da amostra 1 (100% Lã) com e sem nanoacabamento (Com e sem QUV).....	67
Gráfico 16 - Diâmetro médio das partículas de TiO ₂	71

Como consequência do aumento da radiação ultravioleta, em virtude da diminuição da camada de ozono, a protecção da radiação UV proporcionada pelos artigos têxteis é um aspecto que tem vindo a ser objecto de vários estudos e a ganhar uma importância crescente.

É importante clarificar que neste trabalho o factor de protecção ultravioleta se debruça sobre o conceito UPF, ou seja, o factor de protecção solar quando aplicado em têxteis. O UPF é aplicável a tecidos protectores, roupas e outros acessórios de vestuário pessoal usados em contacto com a ou próximos da pele, não se aplicando à classificação de produtos que oferecem protecção distante da pele.

Assim, o objectivo principal deste estudo é verificar a influência de um nanoacabamento com dióxido de titânio sobre o factor de protecção solar em tecidos de lã e mistos. Pretende-se, ainda verificar que o tratamento da lã com nanopartículas de dióxido de titânio pode ser eficiente para controlar a fotodegradação desta fibra e deste modo contribuir para a redução do amarelecimento e, consequentemente, da degradação dos próprios tecidos.

A lã é uma das fibras mais utilizadas na indústria têxtil mas a sua fotoestabilidade é muito baixa. O fotoamarelecimento da lã é um sério problema para as indústrias que utilizam esta fibra. O presente estudo avaliou o papel do dióxido de titânio nanocristalino (P-25) no fotoamarelecimento da lã.

As medições da diferença de cor mostraram que o dióxido de titânio pode efectivamente reduzir a taxa de amarelecimento da lã, e que uma maior concentração de TiO_2 contribui para uma menor taxa de foto-oxidação e redução do fotoamarelecimento.

Os resultados revelam que o nano TiO_2 actua como um absorvedor de UV. As nano partículas de dióxido de titânio na superfície da lã absorvem os raios UV e dissipam a energia absorvida na forma de energia térmica, protegendo a lã da foto-oxidação e evitando a degradação da fibra.

As imagens SEM comprovam a existência de partículas de dióxido de titânio na superfície da lã.

Das amostras ensaiadas a que possui maior valor de UPF em cru é a amostra 100% lã. Após a aplicação do acabamento todas sofreram um aumento no valor do UPF, no entanto o nanoacabamento mostrou-se mais eficaz na protecção solar dos tecidos mistos do que no tecido 100% lã.

PALAVRAS CHAVE: Lã, Fotoamarelecimento, Fotoestabilidade, Dióxido de Titânio, Nanopartículas, Nanoacabamento, Protecção UV, UPF, Imagens SEM.

Due to the decrease in the ozone layer there has been an increase in UV radiation and so the protection from UV radiation in textiles articles is an issue that has been the focus of several studies, and gaining more importance.

It's important to clarify that in this work, the UV protection is related to the UPF concept, which is the solar protection factor when applied to textiles. The UPF is applicable to protective cloth; clothes and other accessories of clothing used in contact with or close to the skin and it is not applicable to the classification of products that offer distant protection of the skin.

So, the main objective of this study is to verify the influence of a TiO₂ nanofinishing in the solar protection factor of woolen and mixed cloths and also to verify that the treatment of wool with TiO₂ can be efficient in controlling the photodegradation of this fiber and therefore contributing for the reduction of the yellowing and consequently the degradation of the cloth itself.

Wool is one of the most used fibers in the textile industry but its photostability is very low. The photoyellowing of wool is a serious problem for the industries that use this fiber. The present study has evaluated the role of nanocrystalline TiO₂ (P-25) in the photoyellowing of wool.

The measurements in the difference of colour have shown that TiO₂ can effectively reduce the photoyellowing rate of wool and that a bigger TiO₂ concentration contributes to a lower photo-oxidation and the reduction of photoyellowing.

The results have revealed that the nano TiO₂ act as a UV absorber. As the nanoparticles on the surface of the wool absorb the UV rays and dissipate the absorbed energy in the form of thermic energy, protecting the wool from photo-oxidation and avoiding the degradation of the fiber.

The SEM images prove the existence of TiO₂ particles on surface of the wool.

Considering the tested samples, the one which has the highest UPF value is the 100% wool. After the application of the finishing all of them have suffered an increase in the UPF value. Yet, the nanofinishing has proved to be more effective in the solar protection of mixed cloth than in the 100% wool cloth.

KEY WORDS: Wool, Photoyellowing, Photostability, Titanium dioxide, Nanoparticles, Nanofinishing, Protection UV, UPF, SEM images.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 - IMPORTÂNCIA DO TRABALHO REALIZADO

Embora existam vários estudos sobre a protecção UV conferida à pele pelos artigos têxteis, estes são relativamente recentes. A maioria das pesquisas existentes nesta área assenta sobretudo na verificação de que a protecção solar de um tecido depende de vários factores tais como composição, estrutura, humidade, cor e acabamentos específicos.

O facto de o algodão ser uma fibra muito usada em artigos de verão faz com que a maioria destas pesquisas tenha sido efectuada sobre tecidos e/ou malhas de algodão. Outro factor que pode ter contribuído para que nestes estudos não sejam muito usados tecidos de lã deriva de esta fibra, por si só, já apresentar um elevado índice de protecção solar.

A Lã absorve a radiação UV devido à presença de grupos aromáticos na sua estrutura, enquanto o algodão permite a passagem dos raios UV. ⁽¹⁾

Hoje em dia, as pessoas já se consciencializaram sobre a necessidade de se protegerem das radiações ultravioletas, diminuindo o tempo de exposição ao sol e protegendo a pele aquando dessa exposição. Contudo, essa protecção só é levada em conta pelas pessoas, em geral, durante a época de verão.

A ideia de efectuar o estudo em tecidos de lã e mistos, surge no sentido de alargar o campo de investigação a tecidos que possam ser utilizados na confecção de artigos têxteis que irão ser usados por indivíduos que têm profissões ou actividades (Agricultores, pescadores, etc.) em que a exposição às radiações ultravioletas seja uma constante. Bem como pela escassez de estudos nesta temática que visem sobre a fibra de lã.

Com isto não se pretende dizer que as pessoas não estejam protegidas, mas sim alertar para o facto dessa protecção poder não ser suficiente, uma vez que nem todos os tecidos têm o mesmo grau de protecção solar e que a necessidade de protecção não se deve resumir à época de verão.

1.2 - OBJECTIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objectivo principal verificar a influência de um nanoacabamento com dióxido de titânio sobre o factor de protecção solar em tecidos de lã e mistos. Pretende-se ainda verificar que o tratamento da lã com nanopartículas de dióxido de titânio pode ser eficiente para controlar a fotodegradação desta fibra e deste modo contribuir para a redução do amarelecimento e da degradação dos próprios tecidos.

1.3 - METODOLOGIA

Os procedimentos adoptados para o desenvolvimento deste trabalho dividem-se sobretudo em quatro fases.

Numa primeira fase, estabeleceram-se os objectivos e procedeu-se à recolha de dados bibliográficos que fundamentassem e dessem consistência à parte experimental desta tese.

Na segunda fase, especificaram-se as características dos tecidos a ensaiar de forma a impedir que qualquer variação de parâmetros pudesse influenciar o estudo desenvolvido. Seguidamente, fez-se uma planificação experimental de modo a testar a

influência deste nanoacabamento sobre o Factor de Protecção Ultravioleta e sobre a degradação da cor.

Na terceira fase, procedeu-se ao tratamento e análise dos dados obtidos.

Por último, foram tiradas conclusões e apresentadas algumas linhas de orientação para trabalhos futuros.

1.4 - ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos:

Capítulo I – Introdução

Neste capítulo é apresentado o enquadramento do trabalho, os objectivos, a metodologia e a sua estrutura.

Capítulo II – Revisão bibliográfica

Este capítulo é a síntese da pesquisa bibliográfica e o levantamento do estado de arte, que serve como suporte teórico à componente experimental.

Capítulo III – Desenvolvimento experimental

Este capítulo expõe de forma detalhada todo o procedimento experimental realizado até à determinação do factor de protecção ultravioleta das amostras em estudo.

Capítulo IV – Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na parte experimental.

Capítulo V – Conclusões

Com base na análise dos resultados obtidos na parte experimental são retiradas algumas conclusões sobre o trabalho realizado.

Capítulo VI – Perspectivas futuras

Neste capítulo são apresentadas algumas sugestões de trabalhos complementares para serem desenvolvidos em pesquisas futuras.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - FACTORES ENVOLVENTES

Ao estudar a protecção aos raios ultravioletas torna-se importante referir certas considerações sobre pontos relevantes relacionados com o tema em estudo, como a importância e a degradação da camada de ozono, a radiação solar, suas classificações e a protecção contra radiações nocivas à saúde humana.

2.1.1 - A CAMADA DO OZONO

A camada de ozono caracteriza-se por ser “um escudo” que protege os seres vivos da radiação do sol, situa-se na estratosfera entre os 20 e os 35 km de altitude da superfície terrestre e mede cerca de 15 km de espessura⁽²⁾.

Nas últimas décadas, o avanço do progresso industrial resultou numa grande libertação de poluentes na atmosfera, como os compostos de clorofluorcarbonetos (CFC), danificando a camada de ozono. O comportamento das massas de ar induziu à concentração dos danos em regiões bem específicas, como a Antártida⁽²⁾. Essa diminuição na camada de ozono faz com que a radiação ultravioleta atinja com mais intensidade a superfície terrestre.

2.1.2 - RADIAÇÃO SOLAR

A radiação solar que atinge a superfície da terra divide-se em radiações visíveis (luz visível) e em não visíveis (radiação infravermelha e a radiação ultravioleta) (Figura 1).

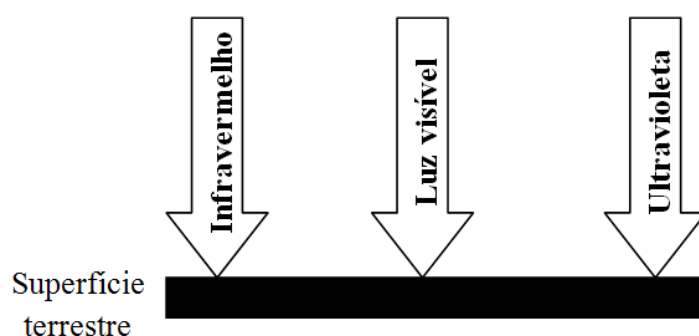


Figura 1 - Tipos de radiação solar

A radiação ultravioleta está classificada em três frequências de onda: UVA, UVB e UVC⁽²⁾. As radiações UVB e UVC são potencialmente as mais perigosas para o ser humano.

Os raios UVA (Figura 2) possuem radiação e intensidade constante durante todo o ano e penetram profundamente na pele, sendo o principal causador do foto-envelhecimento e predispõe a pele ao surgimento do cancro.⁽³⁾

Os UVB (Figura 2) caracterizam-se pela radiação mais perigosa e a sua incidência aumenta durante o verão, principalmente no horário das 10 às 16 horas, quando os raios atingem o seu máximo. Estes penetram superficialmente na pele, causando queimaduras solares, e são a principal causa pelas alterações celulares que provocam o cancro da pele.⁽³⁾

Os UVC não chegam à superfície terrestre, pois a camada de ozono impede a sua passagem, teoricamente, se atingissem a superfície da terra, seriam letais (Figura 2).

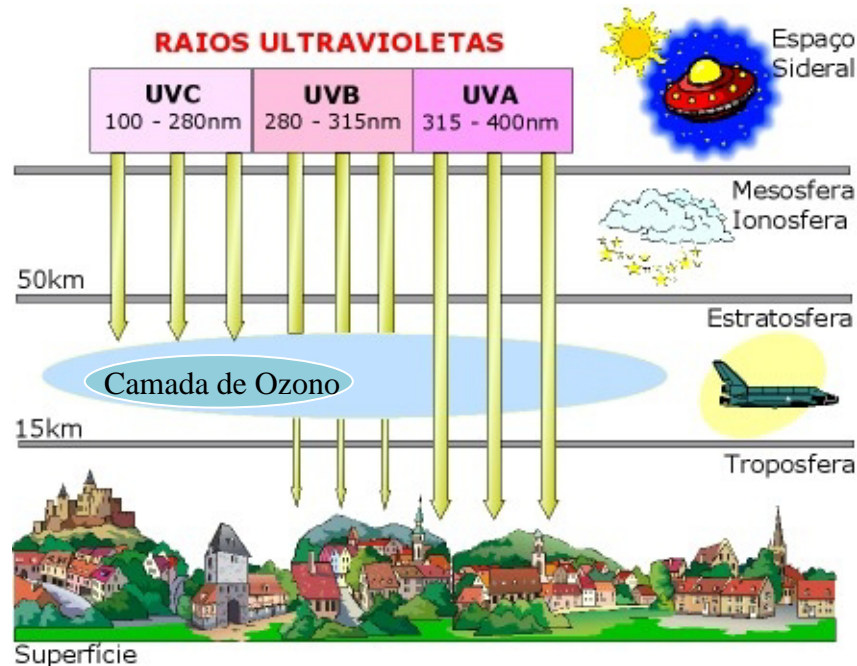


Figura 2 - Comprimentos de onda da radiação ultravioleta - Fonte: Programa sol amigo in <http://solamigo.com.br>

2.2 - FACTORES QUE AFECTAM O NÍVEL DE RADIAÇÃO SOLAR

As características e a quantidade de radiação ultravioleta dependem de inúmeros factores ambientais entre os quais podemos destacar:

- Altura do sol (A inclinação com que os raios solares atravessam a atmosfera depende da hora do dia);
- Latitude (Quanto mais próximo do equador mais alto o índice de radiação UV);
- Altitude (Quanto maior a altitude maior índice de radiação UV);

- Ozono (Com a degradação da camada do ozono, o filtro protector da atmosfera tem vindo a diminuir);
- Reflexão do solo (A neve, a areia e a água aumentam a percentagem de radiação que é reflectida).⁽²⁾



Figura 3 - Factores que afectam o nível de radiação ultravioleta - Fonte: Programa sol amigo in <http://solamigo.com.br>

2.3 - EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DA PELE À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A pele humana, quando exposta à radiação UV, desenvolve reacções que podem ser classificadas como agudas (imediatas) ou crónicas (a longo prazo). As reacções agudas, como queimaduras e bronzeamento, desenvolvem-se e desaparecem rapidamente, enquanto as crónicas, como o foto-envelhecimento e o cancro de pele, têm aparecimento gradual e de longa duração.⁽⁴⁾

Para além do tempo de exposição, o tipo de pele é outro factor que influencia a manifestação das queimaduras (Tabela 1). Indivíduos de pele clara, se comparados aos indivíduos morenos ou negros, estão mais susceptíveis ao desenvolvimento de queimaduras. A cor dos olhos, cor dos cabelos e a presença de sardas também são factores importantes na determinação da susceptibilidade de um indivíduo às queimaduras.^(4; 5)

Tabela 1 - Tipos de pele - Fonte: Índice UV in <http://www.citeve.pt/html-cache/writedoc>

Tipos de pele	Descrição	Queimadura solar	Bronzeamento	Tempo de protecção intrínseco da pele	Protecção do têxtil (UPF 20)
I	Pele: extremamente clara, pálida Sardas: abundantes Cabelo: avermelhado Olhos: verdes, azuis, raramente castanhos	Queima sempre, doloroso	Nunca bronzeia; branca após 1-2 dias, pele esfola	5 - 10 minutos	100 - 200 minutos
II	Pele: ligeiramente mais escura que o tipo I Sardas: raras Cabelo: loiro a castanho Olhos: azuis, verdes, cinzentos	Geralmente queima; doloroso	Raramente bronzeia, pele esfola	10 - 20 minutos	200 - 400 minutos
III	Pele: castanha clara Sardas: nenhuma Cabelo: loiro escuro, castanho Olhos: cinzentos, castanhos	Ocasionalmente queima, moderado	Bronzeia bem	20 - 30 minutos	400 - 600 minutos
IV	Pele: castanha Sardas: nenhuma Cabelo: castanho escuro, preto Olhos: escuros	Raramente queima	Bronzeia rápida e profundamente	aprox. 45 minutos	aprox. 900 minutos
V	Pele: castanha escura e preta Sardas: nenhuma Cabelo: preto Olhos: escuros	Raramente queima	Bronzeia rápida e profundamente	aprox. 60- 90 minutos	aprox. 1200 - 1800 minutos

2.4 - PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA CONFERIDA PELOS TÊXTEIS

Quando em contacto com a pele humana, os raios UV penetram com profundidade e desencadeiam reacções imediatas como as queimaduras solares, as foto-alergias

(alergias desencadeadas pela luz solar) e o bronzamento. Estes provocam também reacções tardias, devido ao efeito acumulativo da exposição à radiação durante a vida, causando o envelhecimento cutâneo e as alterações celulares que, através de mutações genéticas, predis põem ao cancro da pele.⁽⁶⁾

Para se alcançar uma eficiente protecção solar é necessária uma postura que implica uma grande prudência na exposição ao sol, sobretudo nas horas de intensa insolação, uma adequada selecção das áreas de sombra e utilizar um filtro solar.⁽⁶⁾

Entretanto, cada uma destas medidas não é completa, pois não determina uma protecção solar absoluta. Assim sendo, somente uma protecção opaca da pele garante protecção completa e em tempo integral. Isto seria possível com vestuário especialmente confeccionado e tratado para este fim. As roupas “comuns” não possuem este tratamento específico e permitem a passagem parcial, e às vezes significativa, da radiação ultravioleta.⁽⁶⁾

Assim, o vestuário insinua uma certa protecção, que não ocorre, pois não oferece uma protecção eficaz à pele, deixando o seu utilizador vulnerável perante à acção dos raios UV. A utilização de vestuário com protecção solar preveniria o aparecimento de melanomas e do cancro de pele. Esta, seria de facto, a melhor maneira de se proteger dos efeitos nocivos do sol.⁽⁶⁾

2.4.1 - DETERMINAÇÃO DO FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA

De forma a contextualizar este estudo importa clarificar que neste trabalho de investigação o factor de protecção ultravioleta se debruça sobre o conceito de UPF, ou seja, o factor de protecção solar quando aplicado em têxteis. É importante não confundir com o SPF (Factor de Protecção Solar) usado nos cremes de protecção solar.

Não há uma relação directa entre o UPF e o SPF que, geralmente, é mais conhecido pelo público. Estes índices são determinados por métodos de ensaios diferentes, isto é,

enquanto o UPF é determinado *in-vitro*, o SPF é determinado *in-vivo*, ou seja, utilizando-se voluntários que são expostos, de forma criteriosa, a radiação ultravioleta. Estas diferenças estabelecem dificuldades para correlacionar os dois factores.⁽⁶⁾

O UPF é aplicável a tecidos protectores, roupas e outros itens de vestuário pessoal usados próximos à pele e não se aplica à indexação e classificação de produtos que oferecem protecção distante da pele, nem se aplica aos óculos de sol, para os quais há uma norma específica, tão pouco aos produtos produzidos para o uso na construção civil ou uso agrícola.⁽⁶⁾

2.4.2 - FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA

Os primeiros estudos a respeito do factor de protecção ultravioleta, foram realizados em 1996, na Austrália pela ARPANSA – Agência Australiana de Protecção à Radiação e Segurança Nuclear, a qual conseguiu regulamentar e formalizar as exigências em vestuário para protecção UV. O teste, utilizado para avaliá-las e classificá-las, é regulamentado pela norma AS/NZS 4399:1996 – Sun protection clothing – Evaluation and classification.⁽⁶⁾

Esta regulamentação usa o termo Factor de Protecção Ultravioleta (UPF) para designar o grau de protecção, até a máxima protecção de UPF 50+ e também possui uma larga faixa de categorias de protecção. Na tabela 2 apresenta-se a classificação dos vários índices de UPF e a percentagem da radiação UV que é bloqueada pelo têxtil.⁽⁶⁾

Tabela 2 - Classificação do UPF - Fonte: Sun protection ratings in <http://www.sunproof.com/ratings.htm>

Categoria Protecção	Factor Protecção (UPF)	Índice UV bloqueado
Protecção Excelente	40, 45, 50, 50+	Mais do que 97,5%
Protecção muito boa	25, 30, 35	95,9% a 97,4%
Protecção boa	15, 20	93,3% a 95,8%

O índice de UPF indica a quantidade de radiação ultravioleta que é absorvida pelo têxtil. Por exemplo, um têxtil com UPF de 50 permite que somente 1/50 da radiação UV, que atinge a superfície do têxtil, passe através dele. Isto significa que o UPF 50 reduz a exposição da radiação UV sobre a pele em 20 vezes ou que absorve 98% da radiação UV, quando for utilizado. O vestuário que apresenta um UPF maior do que 50 toma a designação de UPF 50 +.⁽⁷⁾

Para ampliar ainda mais a segurança a norma AS/NZS 4399:1996 classifica os factores de protecção ultravioleta somente em múltiplos de cinco, arredondando-se o resultado de UPF mínimo para o múltiplo de cinco inferior mais próximo. Dessa maneira, a norma procura evitar a classificação do UPF a partir de resultados amostrais com dispersão muito elevada.⁽⁷⁾

2.4.3 - CÁLCULO DO FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA DE UM TECIDO

O UPF é calculado através da média aritmética das transmissões de UVA e UVB e a transmissão ultravioleta efectiva (Equação 1). O factor é obtido comparando-se a exposição ao sol da pele humana desprotegida com a exposição ao sol da pele humana protegida pelo têxtil.⁽⁷⁾

Por tanto, no cálculo da exposição desprotegida considera-se a distribuição do sol padrão (S_λ) incidindo sobre uma pele com uma sensibilidade padrão (E_λ) à formação de eritema e no cálculo da exposição protegida considera-se a filtragem (T_λ) oferecida pelo têxtil ao sol padrão⁽⁷⁾, que corresponde à irradiação espectral solar medida ao meio dia de 17 de Janeiro de 1990 em Melbourne – Austrália, tabelada na norma AS/NZS 4399:1996.

A sensibilidade padrão da pele é dada pelo espectro de acção para eritemas induzidos por radiação ultravioleta na pele humana, conhecido como curva de efectividade eritemal CIE (Comissão Internacional de Iluminação), também tabelada na norma.⁽⁷⁾

$$UPF = \frac{\sum E_\lambda S_\lambda \Delta\lambda}{\sum E_\lambda S_\lambda T_\lambda \Delta\lambda}$$

E_λ = Espectro eritemal segundo CIE

S_λ = Distribuição espectral da radiação

T_λ = Transmissão espectral do têxtil

$\Delta\lambda$ = Amplitude da faixa em nm

λ = Comprimento de onda em nm

Equação 1 - Equação para o cálculo do UPF - Fonte: JUAN, Riva. “O que é o UPF de um tecido?”. *Química Têxtil*, N°73. Dezembro de 2003

O espectrofotómetro é um aparelho capaz de medir a transmissão, directa ou difusa, dos raios ultravioleta de forma eficiente. Uma parte da radiação ultravioleta que atinge o substrato têxtil a ser estudado, penetra-o e é transmitida para o outro lado de forma difusa, outra parte é absorvida e, uma última parte é reflectida⁽⁶⁾. Como pode ser observado na figura.

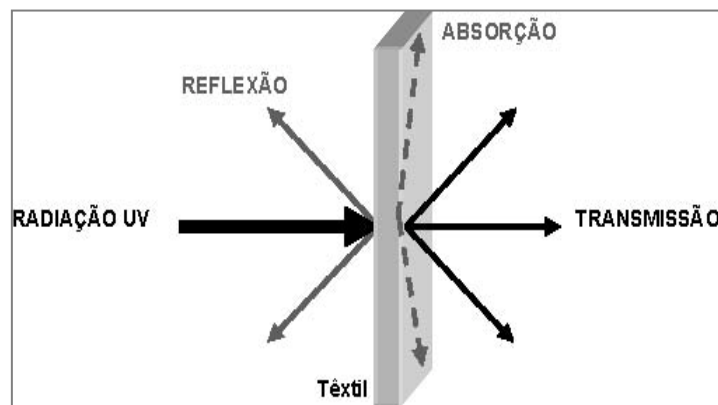


Figura 4 - Transmissão da radiação ultravioleta - Fonte: JUAN, Riva. "O que é o UPF de um tecido?". *Química Têxtil*, N°73. Dezembro de 2003

2.5 - PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA DE UM TECIDO

O factor de protecção solar de um Tecido depende da composição (substrato), da densidade, da cor, do acabamento e do grau de humidade do tecido.

2.5.1 - SUBSTRATO TÊXTIL

A composição influencia substancialmente o UPF dos tecidos, especialmente para tecidos brancos ou que não tenham sido submetidos a tingimento.

O algodão não tratado, a seda natural, as poliamidas e a viscose apresentam baixos valores de UPF.⁽⁶⁾

Os tecidos de algodão crus apresentam valores de UPF mais elevados devido aos pigmentos, e às ligninas do algodão actuarem como absorventes da radiação UV.⁽⁶⁾

O Poliéster tem boa absorção da radiação abaixo de 300 nm, mas a absorção torna-se menor entre 320 e 400 nm.⁽⁶⁾

A lã possui uma boa absorção da radiação.⁽⁶⁾

Nem todas as fibras têm a mesma capacidade de absorção de radiação UV, no gráfico 1 podemos observar algumas destas diferenças.⁽⁶⁾

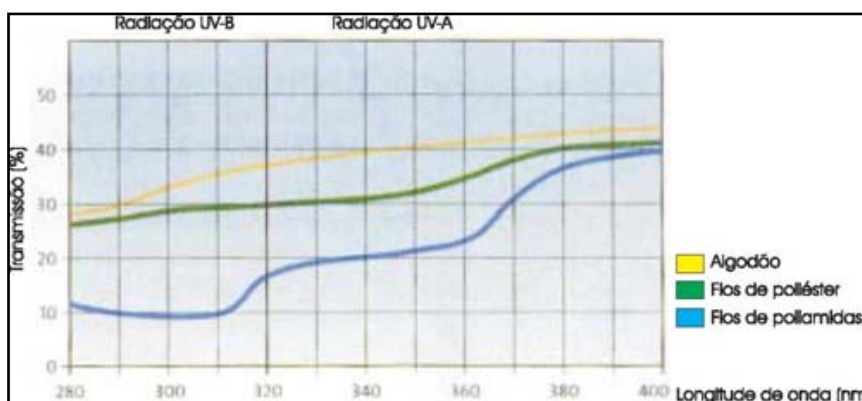


Gráfico 1 - Permeabilidade aos raios UV de tecidos de algodão, poliéster e de filamentos de poliamida - Fonte: JUAN, Riva. “O que é o UPF de um tecido?”. *Química Têxtil*, Nº73. De dezembro de 2003

Existem fibras artificiais e sintéticas, em que são incorporados absorvedores de radiação UV. Inicialmente o objectivo era proteger as fibras da fotodegradação provocada pela radiação, com essa finalidade eram introduzidos pigmentos capazes de absorver e reflectir a luz.⁽⁶⁾

O dióxido de titânio, um pigmento branco, é muito utilizado devido às suas propriedades específicas como a sua alta reflectibilidade e elevada capacidade de absorção da radiação UV. Para além disso é um produto inócuo, tanto do ponto de vista ecológico como toxicológico. Outros pigmentos muito usados são o sulfato de bário e o óxido de zinco.⁽⁶⁾

Uma das vantagens da utilização de pigmentos nos têxteis baseia-se no facto de, no caso das fibras manufacturadas, serem incorporados na massa polimérica e, portanto, ficam firmemente ligados à sua estrutura não sendo eliminados facilmente nas lavagens.⁽⁶⁾

Actualmente recorre-se à utilização de nano partículas de dióxido de titânio, na proporção de 0,5%, como método de protecção solar. O tamanho muito pequeno das partículas evita o emprego de percentagens maiores e conduz a um maior número de centros de absorção na fibra. Esta técnica é aplicável a fibras de poliéster, poliamida, viscose e acrílicas.⁽⁶⁾

A BASF colocou no mercado uma fibra de poliamida 6 com partículas finamente divididas, que protegem contra a radiação UV, alcançando um UPF de 60. A figura 5 mostra claramente a acção do sistema protector lançado no mercado pela BASF. Outro exemplo desta tecnologia é aplicado nas fibras de poliamida Meryl UV Protection (Nylstar).⁽⁸⁾



Figura 5 - Protecção contra radiação UV - Fonte: SÁNCHEZ, José. "Têxteis inteligentes". *Química Têxtil*, Nº82. Março de 2006

2.5.2 - DENSIDADE

A protecção proporcionada por um tecido está relacionada com a densidade deste. Quanto mais denso for o tecido, maior será a protecção à radiação ultravioleta, dado que passam menos raios ultravioletas através dele.

Como se pode observar na figura 6, o tecido com maior factor de cobertura apresenta um UPF superior em relação aos outros. À medida que os espaços entre os fios através dos quais passam os raios ultravioletas são maiores, o UPF vai diminuindo.

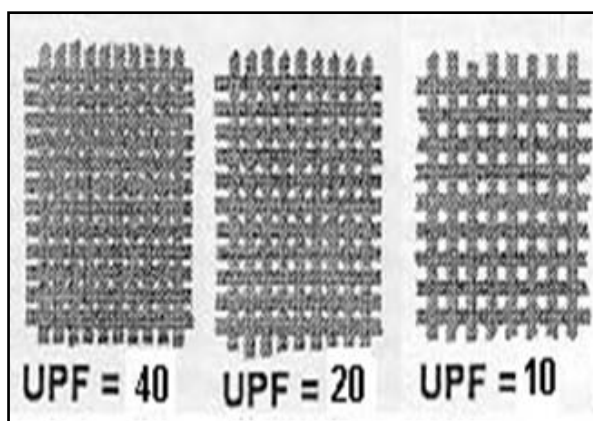


Figura 6 - Variação do UPF de acordo com a densidade - Fonte: Sun protective clothing in [http://: www.arpana.gov.au](http://www.arpana.gov.au)

2.5.3 - COR

Os corantes têxteis absorvem radiação não só na região visível, mas também na região UV. Essa absorção depende muito da estrutura química do corante e sobretudo da intensidade da cor:

- As cores escuras e intensas proporcionam melhor protecção à radiação UV (Tabela 3);
- Os tecidos claros, que pouco absorvem a radiação UV, costumam reflecti-las, o que teoricamente, poderia colaborar para protecção. Mas esta reflexão ocorre na direcção das zonas do corpo que não estão protegidas. ⁽⁸⁾

Tabela 3 - Variação do UPF com a cor - Fonte: SÁNCHEZ, José. “Têxteis inteligentes”.

Química Têxtil, N°82.Março de 2006

Algodão	UPF	Poliéster	UPF
Branco	12	Branco	16
Azul claro	18	Rosa	19
Preto	32	Vermelho escuro	29
Azul-marinho	37	Preto	34

2.5.4 - HUMIDADE

O valor do UPF de um têxtil molhado é significativamente menor que o mesmo seco, porque a presença de água nos fios e nos intervalos das fibras dificulta a dispersão da luz, aumentando a transmissão de radiação⁽⁹⁾. Fibras, como o algodão, retêm bastante suor, tornando o tecido molhado, o que faz diminuir consideravelmente o UPF⁽⁹⁾.

Além disso, perdem conforto pois tornam-se mais pesados ocasionando o aumento da temperatura corporal, colando-se à pele, facilitando a passagem dos raios ultravioleta.⁽¹⁰⁾

2.5.5 - ACABAMENTOS

Existem recentemente algumas patentes relativas a métodos de acabamento para melhorar a capacidade de proteção dos têxteis às radiações UV. Esses métodos consistem na:

- Aplicação de resinas cuja composição contenha bloqueadores de radiação UV;

- Aplicação de bloqueadores de radiação UV por técnicas de tingimento por esgotamento ou por pad-batch.

Os absorvedores ou bloqueadores de radiação UV são geralmente compostos incolores que absorvem a radiação na zona de 280 a 380 nm. Há vários anos que são usados para proteger plásticos, pinturas, fibras, etc. contra a fotodegradação. Estes bloqueadores de UV são geralmente o único meio para obter elevados UPF nos tecidos de fibras naturais.⁽⁶⁾

Um absorvedor de UV eficaz tem que ser capaz de absorver a radiação ultravioleta, mantendo-se estável aos raios UV. Deve dissipar a energia absorvida na forma de energia térmica para evitar a degradação do tecido ou a perda de cor. Além disso deve ser estável ao calor e compatível com outros aditivos do acabamento.⁽¹¹⁾

2.6 - A FIBRA DE LÃ

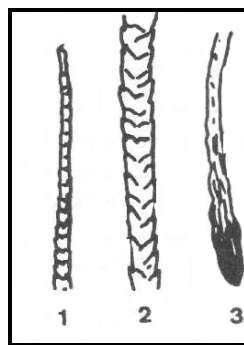
A fibra de lã é, por definição, pêlo de ovino *Ovis Áries*.⁽¹²⁾

Crê-se ter sido no Neolítico onde primeiro se desenvolveram práticas de fiação, feltragem e tecelagem da fibra de lã.

Apesar de tão longa utilização, o certo é que a sua morfologia não é ainda de todo conhecida mesmo após os inúmeros trabalhos já realizados neste sentido⁽⁵⁾. Tem uma estrutura física e química complexa. Compõe-se de células mortas produzidas pelos folículos pilosos da pele dos carneiros.⁽¹²⁾

2.6.1 - ESTRUTURA FÍSICA DA FIBRA DE LÃ

Cada fibra de lã pode dividir-se em ponta, eixo e raiz (Figura 7), sendo a última constituída por um bolbo onde as células ainda se desenvolvem.⁽¹²⁾



1-Ponta

2-Eixo

3-Raiz

Figura 7 - Fibra de lã - Fonte: Fibras proteicas in <http://clovisbezerra.tripod.com>

Estruturalmente a fibra de lã é constituída pela cutícula, formada por escamas parcialmente sobrepostas da raiz para a ponta e revestidas por uma fina membrana com características hidrofóbicas, a epicutícula (Figura 8).

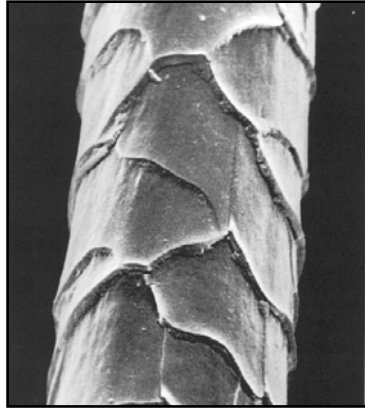


Figura 8 - Fibra de lã observada por microscopia electrónica - Fonte: The chemical and physical structure of merino wool in <http://www.csiro.au/resources/pfk1.html>

A fibra de lã tem uma estrutura celular complexa, composta essencialmente por três camadas: a cutícula, o córtex e a medula. Sendo cada uma destas subdivididas como se pode observar na figura 9.

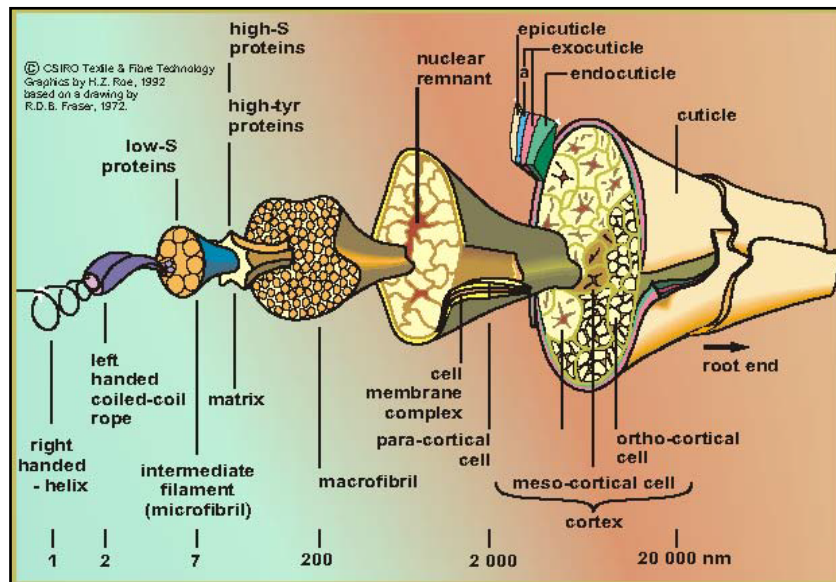


Figura 9 - Estrutura celular da fibra de lã - Fonte: The chemical and physical structure of merino wool in <http://www.csiro.au/resources/pfk1.html>

Do ponto de vista do tingimento, a cutícula é dificilmente atravessada por corantes solúveis em água, embora possa ser facilmente danificada⁽¹²⁾. A exposição atmosférica, o manuseamento da fibra ou os tratamentos prévios a que tenha de sido sujeita, podem danificar a cutícula, cuja extensão de remoção determina a facilidade com que poderá ser tingida.

O córtex é composto de células fibrilares achatadas, constituindo a maior parte da fibra de lã. Nas fibras naturalmente onduladas há que considerar duas partes no córtex (o orto e o paracórtex) que nas fibras finas se encontram em relação equilibrada, enquanto nas fibras grossas predomina o paracórtex. Nestas últimas, há ainda a medula, que constitui a zona central da fibra e é formada por células de diferentes formatos e densidades. Pode apresentar-se fragmentada, interrompida ou contínua e é um indicador da baixa qualidade da lã.⁽¹²⁾

2.6.2 - ESTRUTURA QUÍMICA DA FIBRA DE LÃ

A lã é formada por uma proteína, a Queratina (Figura 10), que resulta da combinação em cadeia de 18 α -aminoácidos diferentes de fórmula geral $H_2N-CHR-COOH$ em que R simboliza a cadeia lateral e varia de aminoácido para aminoácido. Isto, só por si, dá ideia da grande variabilidade estrutural da queratina e como consequência as propriedades químicas da fibra de lã são determinadas pela natureza e peso molecular destas cadeias laterais.

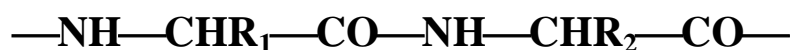


Figura 10 - Estrutura da queratina

A partir de resultados analíticos observa-se que a lã contém cerca de 50% de carbono, 7% de hidrogénio, 22,5% de oxigénio, 16-17% de azoto e 3-4% de enxofre. Estes valores não são constantes dependendo, por exemplo, do ovino produtor e das condições de produção.⁽¹²⁾

Analisando agora a composição da lã sob uma perspectiva ligeiramente diferente, podemos considerar que os elementos acima referidos são constituídos por 99% de material proteico e 1% de esteróis, lípidos complexos e gorduras.⁽¹²⁾

Sabe-se ainda que cerca de 40% da cadeia é apolar, sendo 20% básica, 10% ácida, 20% constituída por álcoois e os restantes 10% contêm enxofre. Apesar de já se dispor de toda esta informação, continua sem se saber a informação completa acerca da sequência de aminoácidos.⁽¹²⁾

A estrutura da cadeia polipeptídica é determinada por um conjunto de forças intra e intermoleculares que mantêm as cadeias juntas. São estas que conferem à queratina a conformação tridimensional. A presença de ligações cistina entre as cadeias adjacentes confere rigidez e estabilidade dimensional à lã. As pontes de hidrogénio vão determinar a conformação em hélice.

O grau de cristalinidade da lã é cerca de 20%, estando a maioria da fibra na forma amorfa devido ao arranjo estereoquímico das cadeias laterais que provoca o afastamento das cadeias principais, o que vai determinar a reactividade da fibra. As zonas cristalinas têm estrutura helicoidal α (Figura 11). Esta configuração pode, no entanto transformar-se em β .⁽¹²⁾

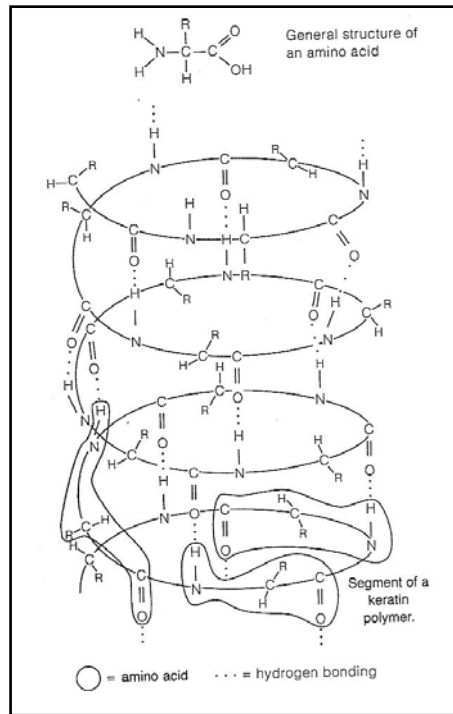


Figura 11 - Estrutura α -helicoidal do polímero da queratina - Fonte: HATCH, Kathryn. *Textil Science*. University of Arizona. West Publishing Company, 1993

Em termos de ligações intra e intermoleculares possíveis temos:

- Pontes de hidrogénio entre os grupos -NH e -CO ;
- Ligações covalentes iónicas e pontes de cistina (Figura 12);
- Ligações electrostáticas;
- Ligação de Van der Waals.

Numa estrutura com a complexidade da queratina estas forças actuam aumentando a aproximação entre as cadeias.

Do ponto de vista do processo têxtil, o aspecto químico mais importante é a grande percentagem de grupos amino, carboxilo, amida e ligações dissulfureto. Aos primeiros deve-se a capacidade de absorção das moléculas de água e inchamento das fibras em

soluções aquosas. As ligações – S-S - têm uma importância crucial nas características das fibras para que se mantenha a qualidade da lã. Após tratamento redutor o número de grupos –SH presentes na lã é baixo. Os mais abundantes são os grupos amino das cadeias laterais, especialmente dos resíduos de lisina.⁽¹²⁾

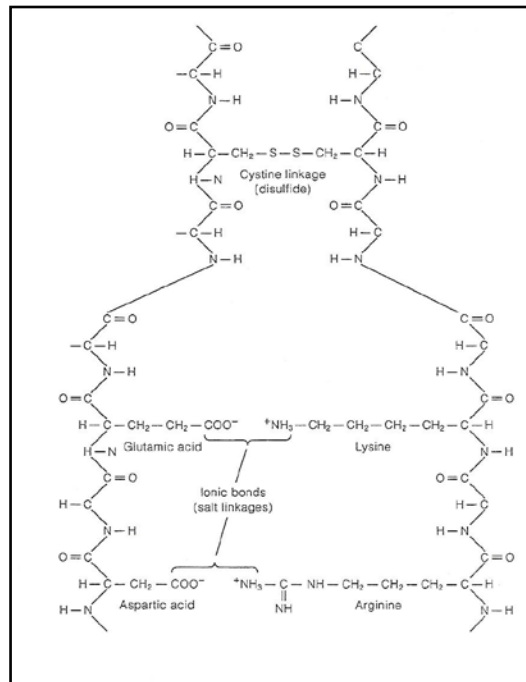


Figura 12 - Ligações iônicas e ligações de cistina - Fonte: HATCH, Kathryn. *Textil Science*. University of Arizona. West Publishing Company, 1993

2.6.3 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DA FIBRA DE LÃ

Na tabela seguinte podemos observar algumas das propriedades mais importantes da fibra de lã.

Tabela 4 - Propriedades da fibra de lã - Fonte: HATCH, Kathryn. *Textil Science*. University of Arizona. West Publishing Company, 1993

PROPRIEDADES MECÂNICAS	
PROPRIEDADE	CLASSE¹
Tenacidade	Baixa
Alongamento	Alta
Recuperação elástica	Alta
Flexibilidade	Alta
Resistência à abrasão	Baixa a média
Rigidez à flexão	Baixa
Resiliência	Alta
Energia de rotura	Baixa
Módulo inicial	Baixo
PROPRIEDADES DE SORÇÃO	
PROPRIEDADE	CLASSE¹
Recuperação/conteúdo de humidade	Alta
Inchaço da secção transversal	Média
Calor de molhagem	Alta
Efeito nas propriedades mecânicas	Alta
Absorção de óleo	Alta
Facilidade de remoção de óleo	Alta
PROPRIEDADES TÉRMICAS	
PROPRIEDADE	CLASSE¹
Resistência ao calor (durabilidade)	Alta
Amolecimento e fusão	Alta
Decomposição	Alta
Combustibilidade	Baixa
PROPRIEDADES QUÍMICAS	
PROPRIEDADE	CLASSE¹
Resistência aos álcalis diluídos	Baixa
Resistência aos álcalis concentrados	Baixa
Resistência aos ácidos diluídos	Alta
Resistência aos ácidos concentrados	Média
Resistência aos solventes orgânicos	Alta
Resistência aos agentes de oxidação	Baixa
OUTRAS PROPRIEDADES	
PROPRIEDADE	CLASSE¹
Resistência à radiação ultravioleta	Baixa
Resistência aos micro organismos	Baixa
Resistência à traça e aos insectos	Baixa
Silverfish resistance	Alta
Resistividade eléctrica	Média
Gravidade específica	Média

2.7 - MEDIÇÃO DA COR

2.7.1 - BREVES NOÇÕES DE COLORIMETRIA

Quando a cor é usada como um parâmetro de avaliação de um objecto surge a necessidade de empregar técnicas que minimizem as variações de um julgamento visual subjectivo.

Até aos anos cinquenta a avaliação da cor era efectuada de forma subjectiva: a olho nú. Só por esta altura começaram a surgir os primeiros equipamentos para avaliação objectiva da cor e só nos anos setenta se tornou pratica comum o seu uso na indústria têxtil.

A colorimetria, conhecida como ciência da medição da cor, é utilizada na indústria e nos laboratórios para expressar a cor de forma numérica de acordo com padrões normalizados internacionalmente, tornando a sua avaliação mais simples e exacta.

No passado, vários investigadores desenvolveram métodos para quantificar a cor com o objectivo de facilitar e tornar mais exacta a sua avaliação. O processo iniciou-se com um sistema baseado na comparação visual de um objecto com cartões coloridos, o qual foi desenvolvido pelo artista americano Albert Henry Munssel, em 1905. Este método foi desenvolvido para criar o *Munssel Renotation System*, no qual a cor é expressa através de uma combinação letra/número (M V/S) em termos da sua tonalidade (M), reflectância (V) e saturação (S).⁽¹³⁾

Com o passar dos anos outros métodos foram desenvolvidos pela “*Commission Internationale de L'Éclairage*” (CIE), tais como os sistemas CIEXYZ, CIE $L^*a^*b^*$, CIE $L^*C^*h^*$, CIEY xy, entre outros. Hoje em dia os mais usados são o método Yxy e o método $L^*a^*b^*$, também conhecido como CIELAB.⁽¹³⁾

2.7.2 - ESPECTROFOTÓMETRO DE REFLEXÃO

O espectrofotômetro de reflexão é um equipamento que mede a reflectância de uma superfície opaca como as amostras têxteis, em função do comprimento de onda, podendo ser usado por exemplo para formulação de uma receita de tingimento ou para o controlo da qualidade de tintos por avaliação de diferenças de cor. A figura 13 apresenta esquematicamente o seu princípio de funcionamento.

Primeiramente, a luz policromática difusa ilumina a amostra posicionada na abertura de medição da esfera de integração (esfera branca). A luz reflectida atravessa um prisma ou grade, sofre uma difracção e os componentes monocromáticos chegam até aos detectores espectrais que enviam um sinal correspondente à energia relativa recebida, para um determinado comprimento de onda. Por fim, o valor da reflectância é registado.⁽¹⁴⁾

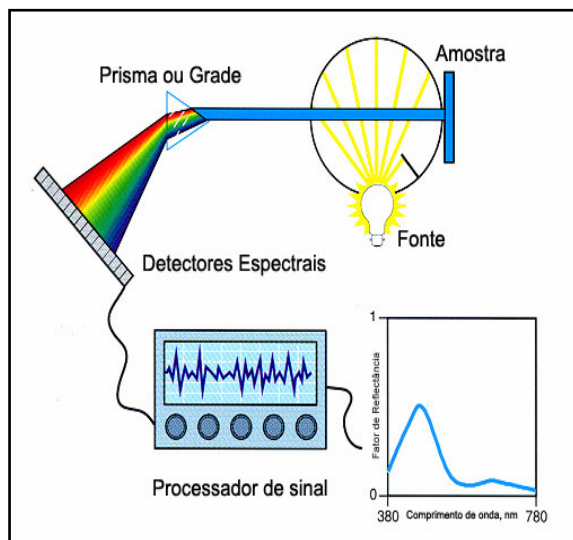


Figura 13 - Funcionamento do espectrofotômetro de reflexão - Fonte: Fernando Oliveira, 2009

Torna-se ainda importante fazer a distinção entre fonte de luz e iluminante. Uma fonte de luz é uma entidade física que produz luz visível e um iluminante é apenas uma tabela numérica de valores da distribuição da energia espectral, não implicando a utilização de uma fonte de luz. O iluminante mais usado em colorimetria é o iluminante série D, mais especificamente o D65 por representar uma média da luz diurna.⁽¹⁵⁾

Actualmente, este tipo de instrumento assume grande importância dentro da rotina das empresas onde a cor deve ser controlada. A utilização desta ferramenta tornou-se muito comum uma vez que as decisões visuais são influenciadas pela subjectividade dos avaliadores e levam à falta de rastreabilidade e ausência de definições claras na avaliação das amostras.

Com a crescente exigência do consumidor, este tipo de avaliação tornou-se ultrapassada. Diante disso, a evolução na metodologia é sem dúvida essencial para que as deficiências sejam suprimidas pela medição da cor como ferramenta de decisão.⁽¹⁴⁾

2.7.3 - O ESPAÇO CIELAB

A utilização da avaliação da cor usando espectrofotómetros é muitas vezes efectuada com o objectivo de comparar duas amostras. Neste sentido têm sido desenvolvidas diversas equações para determinar a diferença de cor entre amostras.

O método CIE $L^*a^*b^*$, também conhecido como CIELAB, é o mais usado e baseia-se num sistema de coordenadas tridimensionais. Neste sistema L^* representa a luminosidade, a^* e b^* são coordenadas de cromaticidade.

Na figura 14 podemos observar a representação gráfica das coordenadas CIELAB.

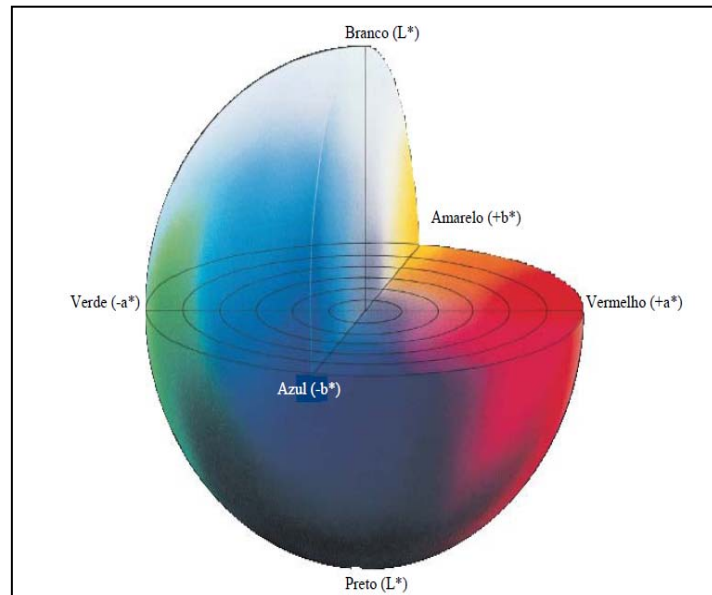


Figura 14 - Representação das coordenadas colorimétricas do sistema CIELAB - Fonte: Mudança de cor em concreto in <http://www.acrigs.com.br>

Neste sistema:

- L^* mede a luminosidade que varia de 100 (Branco) a zero (Preto);
- a^* mede a cromaticidade e varia de negativo a positivo. Quanto mais positivo for este valor mais vermelha é a cor, ao passo que quanto mais negativo mais verde é a cor do objecto;
- b^* também mede a cromaticidade e varia de negativo a positivo. Quanto mais amarela é a amostra mais positivo é o valor de b^* e quanto mais azul mais negativo.⁽¹³⁾

O sistema CIELAB foi o método de avaliação colorimétrico adoptado no presente estudo para avaliação da variação de cor das amostras expostas ao QUV. No espaço CIELAB a diferença de cor ΔE é determinada pela expressão:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{padrão}} \quad \Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{padrão}} \quad \Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{padrão}}$$

Equação 2 - Equação para o cálculo da diferença de cor no espaço CIELAB

2.8 - PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para verificar a eficiência do tratamento da superfície de um substrato, diversas técnicas podem ser utilizadas. Entre as mais indicadas encontram-se: ângulo de contacto, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR), espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS), microscopia de força atómica (AFM), microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia electrónica Auger, entre outras.⁽¹⁴⁾

2.8.1 - MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTACTO

A noção de ângulo de contacto (Figura 15) foi descrita pela vez por Thomas Young em 1805 e continua a ser uma das formas mais eficazes de caracterizar as propriedades

superficiais dos materiais, bem como as interações energéticas entre sólidos e líquidos. O valor do ângulo de contacto resulta da concorrência entre as moléculas do líquido e as forças de adesão entre o líquido e o sólido.

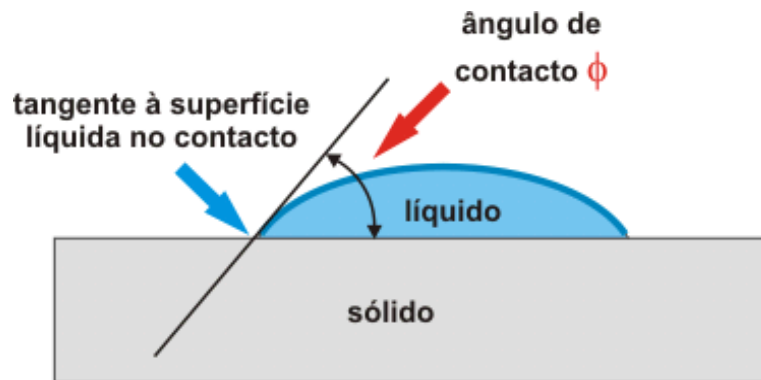


Figura 15 - Ângulo de contacto - Fonte: Tensão superficial in http://alphaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm

Se o trabalho das forças de coesão das moléculas do líquido for superior às forças de adesão entre líquido e sólido então a gota manterá a sua forma sobre o sólido, se acontecer o contrário a gota espalhar-se-á, de uma forma mais rápida ou mais lenta, pela superfície do sólido.⁽¹⁵⁾

A molhabilidade de um tecido pode ser avaliada pelo ângulo de contacto do líquido em causa com o tecido. O ângulo de contacto é a medida do ângulo que se forma entre o tecido e a tangente no ponto de contacto do líquido com o tecido.

Um ângulo de contacto com 0° corresponde a uma superfície que se molha completamente, de 0° a 90° corresponde a uma superfície que se molha parcialmente ou que demora algum tempo a conseguir absorver a totalidade do líquido, um ângulo superior a 90° significa que o líquido manterá a sua forma de gota sobre a superfície sólida (Figura 16).⁽¹⁵⁾

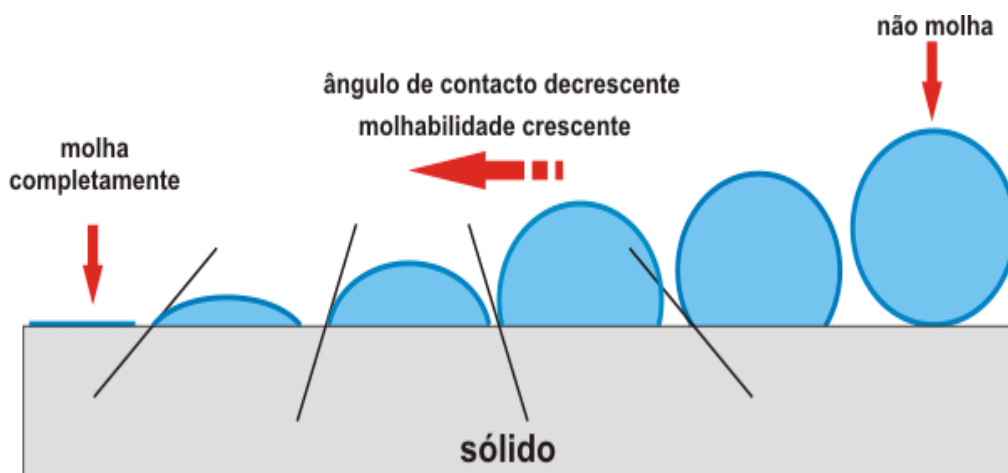


Figura 16 - Relação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade - Fonte: Tensão superficial in http://alphaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm

2.8.2 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E REFLECTÂNCIA ATENUADA

A Espectroscopia no infravermelho na forma de reflexão interna tem sido muito utilizada para verificar alterações nas composições químicas da superfície de polímeros.

Reflectância total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna utilizada para análise rápida e fácil obtenção de espectros de infravermelho de materiais que são espessos e fortemente absorventes para serem analisados por espectroscopia de transmitância.

É importante para dar informações sobre as características de um determinado material, incluindo identificação, modificação e adsorção em superfícies. Através da análise de FTIR/ATR pode-se obter espectros de materiais líquidos, sólidos e viscosos para diversos tipos de amostras, nomeadamente: filmes, resíduos, papel, revestimentos sobre papel, pós, tintas, tecidos, espumas, minerais, vidros e outros.⁽¹⁴⁾

CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

De modo a atingir os objectivos propostos neste trabalho, o procedimento experimental deste trabalho foi estruturado nas seguintes etapas:

- Selecção e caracterização dos tecidos utilizados;
- Pré – acabamento das amostras por lavagem dos tecidos com um detergente não iónico;
- Impregnação dos tecidos com nanopartículas de Dióxido de Titânio;
- Exposição das amostras durante um determinado intervalo de tempo no equipamento QUV, de modo a verificar a degradação da cor das mesmas. Este equipamento simula o efeito da exposição à luz solar através de lâmpadas fluorescentes;
- Quantificação e avaliação da degradação da cor das amostras através da medição da diferença de cor (ΔE) no espectrofotómetro de reflexão;

- Análise comparativa das diferenças de cor nas amostras com e sem o nanoacabamento;
- Determinação do índice de protecção ultravioleta (UPF) das amostras em cru e das amostras com o nanoacabamento;
- Determinação do espectro de absorção na região do infravermelho das amostras não tratadas (com e sem QUV) e das amostras tratadas com $C = 5\text{g/l}$ de TiO_2 (com e sem QUV);
- Determinação do ângulo de contacto para as amostras não tratadas (com e sem QUV) e das amostras tratadas com $C = 5\text{g/l}$ de TiO_2 (com e sem QUV);
- Caracterização das nanopartículas através da determinação do diâmetro médio e das suas fases estruturais.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA ENVOLVIDA

Os tecidos utilizados neste estudo foram tecidos de lã e mistos cujas características estão sintetizadas na tabela 5.

Tabela 5 - Características técnicas dos tecidos

Características técnicas dos tecidos	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Composição	100% Lã		52% Lã 48% Poliéster		55% Lã 45%Poliéster		42% Lã 54%Poliéster 4% Elastano	
Densidade	22 pass/cm	21 fios/cm	22 pass/cm	22 fios/cm	18 pass/cm	20 fios/cm	16.5 pass/cm	18 fios/cm
Título do fio	1/35Nm	2/63Nm	2/60Nm	2/60Nm	2/50Nm	2/50Nm	2/56Nm	2/56Nm
Torção	670 v/m		670 v/m		630 v/m		670 v/m	
Ligamento	Tafetá		Tafetá		Tafetá		Tafetá	
Massa/m²	240 g / m ²		250 g / m ²		260 g / m ²		300 g / m ²	

Nota: Dados fornecidos pelos fabricantes.

3.3 - EQUIPAMENTOS LABORATORIAIS/OFCINAS UTILIZADOS

O trabalho experimental executado envolveu recursos materiais proporcionados pelo departamento de engenharia têxtil da Universidade do Minho. Para realização deste trabalho foram utilizados os equipamentos a seguir apresentados.

3.3.1 - FOULARD

Onde foi realizada a impregnação dos tecidos com a solução de ligante e a solução de nanopartículas de Dióxido de Titânio, por um processo de Pad-Dry-Cure (PDC).



Figura 17 - Foulard – PADDER BHP da ROACHES

3.3.2 - ESTUFA

Onde foi feita a secagem e fixação dos tecidos.



Figura 18 - Estufa – memmert

3.3.3 - ESPECTROFOTÓMETRO DE REFLEXÃO

Onde foi feita a avaliação colorimétrica (medição das coordenadas $L^*a^*b^*$ e do ΔE) das amostras. As gamas de comprimento de onda deste equipamento situam-se 360 e 700 nm. O intervalo de medição é de 10 nm e a fonte de luz utilizada é um flash de Xénon filtrada para aproximadamente D_{65} .⁽¹⁸⁾



Figura 19 - Espectrofotómetro – DATACOLOR SF 600 PLUS CT

3.3.4 - ACCELERATED WEATHERING TESTER

Equipamento utilizado para provocar a degradação da cor e amarelecimento das amostras com e sem nanoacabamento ao longo de intervalos de tempo distintos. A degradação de um material é provocada pela luz solar, calor, humidade, para além de outros factores ambientais. O QUV simula estes factores ambientais externos que provocam a degradação do material.

Em poucos dias ou semanas, o QUV consegue produzir a degradação do material que ocorreria se estivessem expostos às condições ambientais externas durante meses ou anos.

O QUV simula o efeito da radiação solar através de lâmpadas fluorescentes, nomeadamente UVA-340 que irradia luz com comprimentos de onda entre 295-365 nm.

O controlo da radiação UV é particularmente importante, porque a mudança da intensidade e de comprimento de onda, pode afectar a velocidade de degradação do material o que poderá contribuir para uma má interpretação dos resultados.

Com UVA-340, a radiação é em média de $0,68\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ (340 nm) o que corresponde às 12 horas de um dia de verão.

O controlo da temperatura do ciclo UV também é muito importante. No QUV, a temperatura pode variar de 50°C - 80°C .

Este equipamento tem três programas:

- Programa 1: Permite fixar a duração, em horas, de exposição à radiação seleccionada;
- Programa 2: Permite escolher o ciclo desejado, por exemplo UV e/ou condensação;
- Programa 3: Permite calibrar a temperatura do ciclo.⁽¹⁹⁾



Figura 20 - QUV Program Mode Schematic

3.3.5 - ESPECTROFOTÓMETRO DE DUPLO FEIXE COM ESFERA INTEGRADORA

Onde foi determinado o factor de protecção ultravioleta (UPF) das amostras.



Figura 21 - Sistema de medição M 284

3.3.6 - GONIÓMETRO

Este equipamento usa o software OAC com sistema de vídeo para captar imagens em estado estático e/ou dinâmico e foi usado para determinar o ângulo de contacto.



Figura 22 - Aparelho Goniómetro

3.3.7 - EQUIPAMENTO ZETASIZER NANO SERIES

O diâmetro médio das nanopartículas de TiO₂ foi determinado através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando-se o equipamento Zetasizer Nano series Nano-Zs (Malvern Instruments).

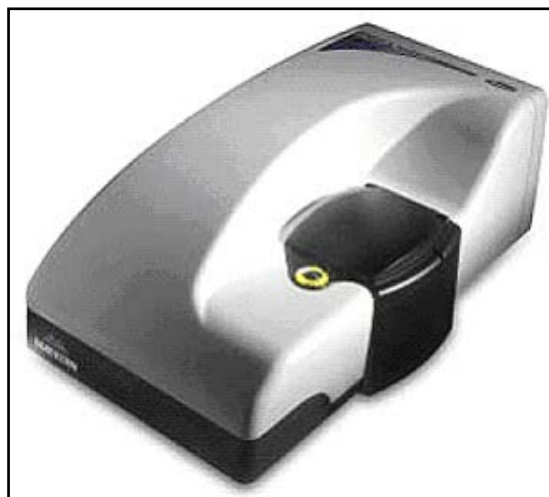


Figura 23 - Equipamento Zetasizer Nano series Nano-Zs (Malvern Instruments)

3.4 - REAGENTES E AUXILIARES

Diadavin UNJ: Detergente não iônico comercializado pela Bayer.

Ácido acético: Solução a 10% para controlar o pH.

Ligante: Ligante aniônico acrílico.

Aeroxide ® TiO₂ P 25: Nanopartículas de Dióxido de Titânio comercializado pela Evonik.

Sandozine MRN: Agente molhante comercializado pela Clariant.

As condições de aplicação bem como as recomendações técnicas expressas pelos fabricantes podem ser visualizadas no ANEXO 1.

3.5 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.5.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1.1 – PRÉ – ACABAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras foram previamente lavadas com uma solução 2 g/l de um detergente não iônico à temperatura de 50°C e pH 8.5 durante 45 minutos.

3.5.1.2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ACABAMENTO

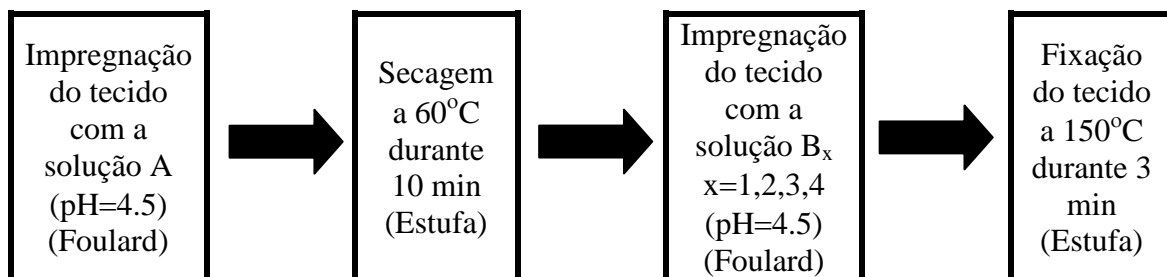
Tabela 6 - Composição das soluções usadas no nanoacabamento

Soluções	Composição	
Tipo A	50 g /l de ligante 1 g /l de agente molhante	
Tipo B	B ₁	0.1 g /l de TiO ₂ NP's 1 g /l de agente molhante
	B ₂	0.5 g /l de TiO ₂ NP's 1 g /l de agente molhante
	B ₃	1 g /l de TiO ₂ NP's 1 g /l de agente molhante
	B ₄	5 g /l de TiO ₂ NP's 1 g /l de agente molhante



Figura 24 - Soluções do tipo B

3.5.1.3 - APLICAÇÃO DO NANOACABAMENTO AO TECIDO



3.5.1.4 - PREPARAÇÃO DOS PROVETES

Por fim, procedeu-se à selecção e corte dos provetes para controlo de qualidade de acordo com os requisitos de amostragem e condições especificadas nas respectivas normas.

3.5.2 - DEGRADAÇÃO ACELERADA DAS AMOSTRAS

O procedimento consistiu em sujeitar as amostras com e sem nanoacabamento a uma elevada radiação, simulando a degradação provocada pela exposição à luz solar.

As amostras foram colocadas no “Accelerated Weathering Tester” (QUV) a 50°C e com irradiação de 0,77W m⁻². Este procedimento foi realizado para ciclos de 2,4,8,12 e 24 horas.

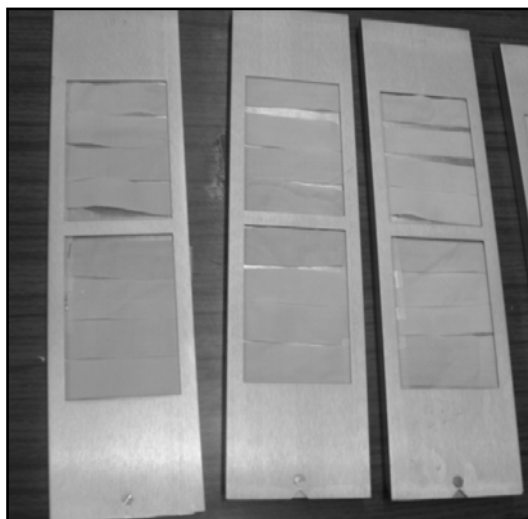


Figura 25 - Amostras antes de terem sido sujeitas a qualquer ciclo de degradação



(a)

(b)

Figura 26 - Amostra 1 (100% Lã) sem nanoacabamento antes de ter sido sujeita ao QUV (a) e após ter sido sujeita ao ciclo de 24 horas no QUV (b).



(a)

(b)

Figura 27 - Amostra 1 (100%) Lã com nanoacabamento ($C = 5\text{g/l}$) antes de ter sido sujeita ao QUV (a) e após ter sido sujeita ao ciclo de 24 horas no QUV (b).

3.5.3 - QUANTIFICAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA COR DAS AMOSTRAS

No fim de cada ciclo avaliou-se a degradação da cor pela medição da diferença de cor (ΔE). Estes testes realizaram-se no espectrofotómetro para uma gama de comprimentos de onda de 360 nm a 700 nm.

Antes de se iniciarem as medições procedeu-se à calibração do espectrofotómetro com os padrões de referência (Branco e preto). Dado que os tecidos não apresentam uma superfície uniforme, para cada amostra realizou-se a leitura em três pontos distintos. Para além disso, teve-se a precaução de analisar a amostra sempre do mesmo lado e em pontos o mais distanciados possíveis um dos outros.

3.5.4 - DETERMINAÇÃO DO FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA DAS AMOSTRAS

O programa de software do espectrofotómetro SDL M 284 dispõe de três opções de normas:

- A norma BS 7914:1998;
- A norma USA:AATCC Test Method 183-1998;
- A norma AS/NZS 4399: 1996.

Para a determinação do factor de protecção ultravioleta (UPF) para as amostras de tecido em cru e com o nanoacabamento (Antes de serem submetidas ao QUV e após 24 horas de exposição) utilizou-se a norma AS/NZS 4399:1996 (Figura 28).

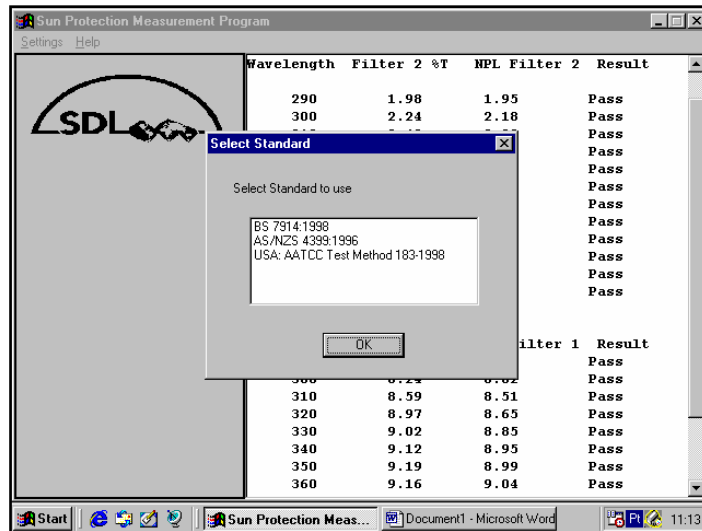


Figura 28 - Normas disponíveis no M 284

O espectrofotómetro calcula o factor de protecção solar da amostra e os factores de penetração de UV e emite o relatório com os resultados obtidos (Figura 29).

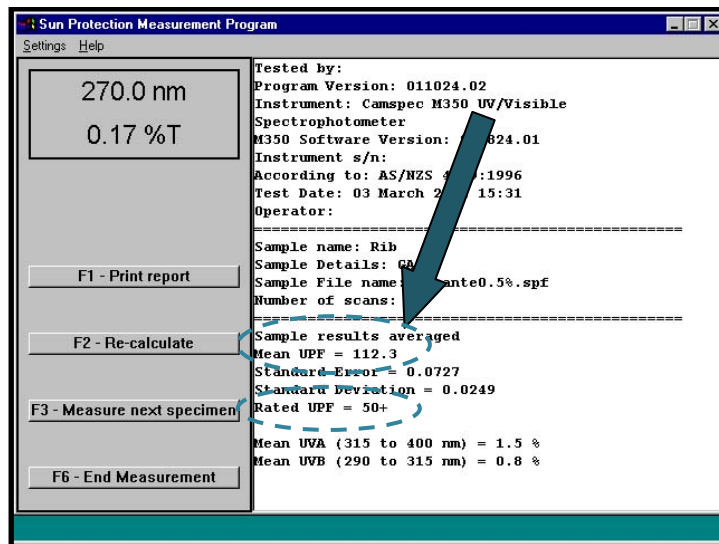


Figura 29 - Ilustração do relatório obtido no M 284

3.5.5 - ANÁLISE ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

Para se verificar o efeito provocado pelo nanoacabamento nas amostras e avaliar as alterações nas suas propriedades físicas e químicas superficiais (Molhabilidade e composição química), determinou-se o ângulo de contacto e realizou-se uma espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na amostra 1 (100% Lã) com e sem o nanoacabamento (Antes de ter sido exposta à radiação no QUV e após ter sido sujeita ao ciclo de 24 horas).

CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE COR

4.1.1 - AMOSTRAS SEM NANOACABAMENTO

Tabela 7 - Diferença de cor (ΔE) para as amostras sem nanoacabamento

Amostras	Tempo de exposição no QUV (horas)	Diferença de cor (ΔE) (Coordenadas CIELAB)	Classificação segunda a norma AATCC
1 100% Lã	2	1,445	4
	4	1,817	4
	8	2,337	3-4
	12	2,697	3-4
	24	3,161	3
2 52% Lã	2	0,415	4-5
	4	0,502	4-5
	8	0,890	4-5
	12	1,221	4-5
	24	1,498	4
3 55% Lã	2	0,465	4-5
	4	0,487	4-5
	8	0,850	4-5
	12	0,890	4-5
	24	1,112	4-5
4 42% Lã	2	0,444	4-5
	4	0,859	4-5
	8	1,115	4-5
	12	1,307	4
	24	1,615	4

Da análise dos valores da tabela anterior podemos observar que a degradação de cor, para qualquer uma das amostras, aumenta à medida que o tempo de exposição à radiação aumenta.

De entre as amostras ensaiadas a que apresenta maior degradação é, marcadamente a amostra 1 (100% lã), seguindo-se a amostra 4 (42% lã / 54% poliéster / 4% elastano). A amostra 1 entre as 2 e as 24 horas sofreu um aumento de ΔE de 1,716 e a amostra 4 de 1,171.

As amostras 3 (55% lã / 45% poliéster) e 2 (52% lã / 48% poliéster) foram as que apresentam diferenças de cor menores. A degradação sofrida pela amostra 3 entre as 8 e as 12 horas foi mínima.

Na amostra 3 a diferença de ΔE entre as 2 e as 24 horas de exposição ao QUV foi de 0,647. Para o mesmo intervalo de tempo este incremento de ΔE , para a amostra 2, foi de 1,083.

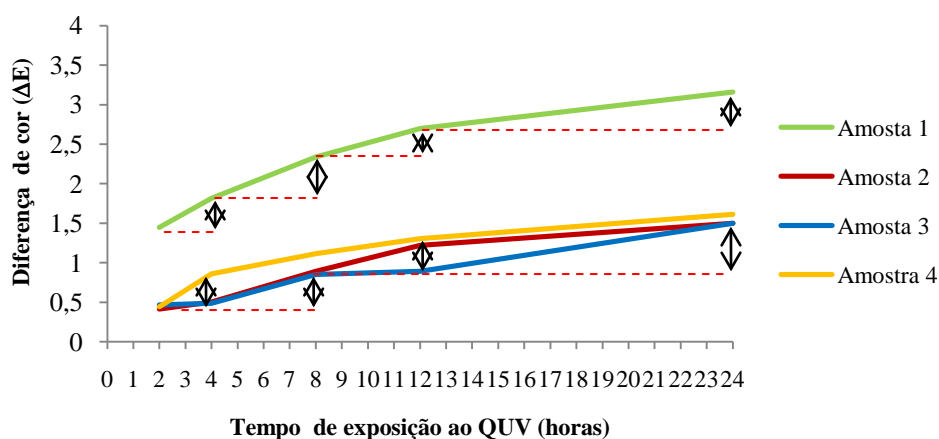


Gráfico 2 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras sem nanoacabamento

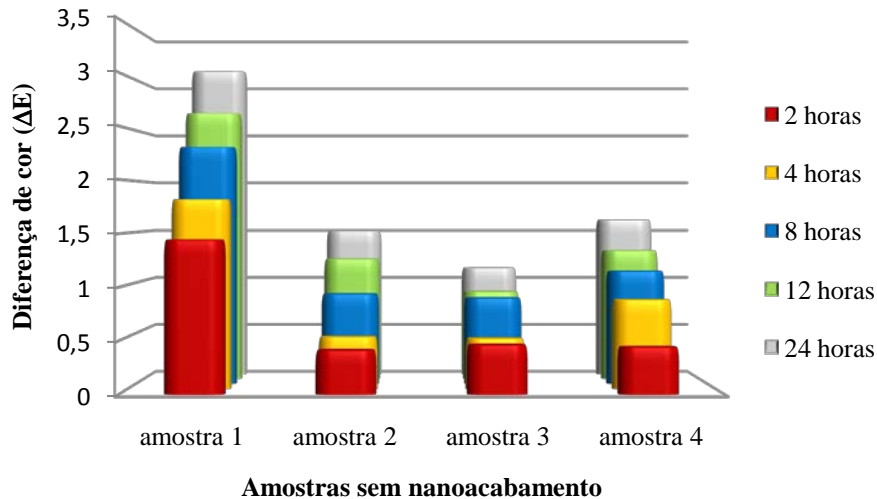


Gráfico 3 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras sem nanoacabamento

Os aumentos da diferença de cor para a amostra 1 foram praticamente constantes, entre os ciclos de exposição no QUV, sendo ligeiramente superior entre as 4 e as 8 horas.

A amostra 4 sofreu a maior degradação de cor entre as 2 e as 4 horas, após este período teve uma tendência de estabilização.

As amostras 2 e 3 entre as 2 e 4 horas de exposição praticamente não sofreram degradação, sendo a degradação mais notória entre as 4 e as 8 horas. Estas amostras entre as 4 e as 8 horas apresentaram um aumento da diferença de cor praticamente igual.

O aumento da diferença de cor sofrido pela amostra 2 entre as 8 e as 12 horas foi muito próximo do sofrido entre as 4 e as 8 horas. Entre as 12 e as 24 horas de exposição as amostras 4 e 2 praticamente não sofreram alteração.

Para a amostra 3 o maior aumento foi verificado entre as 12 e as 24 horas. As amostras de tecidos mistos (2,3 e 4) apresentam um comportamento muito semelhante, que pode ser explicado pelo facto de apresentarem uma composição muito semelhante. As características técnicas destes tecidos são muito semelhantes como pode ser observado na tabela 5.

4.1.2 - AMOSTRAS COM NANOACABAMENTO

Tabela 8 - Diferença de cor (ΔE) para as amostras com nanoacabamento

Amostras	Concentração de TiO ₂ (g/l)	Diferença de cor (ΔE) (Coordenadas CIELAB)				
		Tempo de exposição no QUV (horas)				
		2	4	8	12	24
1 100% Lã	0,1	1,002	1,011	1,096	1,211	1,320
	0,5	0,986	0,994	1,023	1,107	1,149
	1	0,886	0,933	0,991	1,004	1,103
	5	0,776	0,824	0,881	0,927	0,996
2 52% Lã	0,1	0,303	0,331	0,359	0,412	0,523
	0,5	0,256	0,298	0,313	0,356	0,411
	1	0,204	0,222	0,245	0,271	0,304
	5	0,141	0,155	0,188	0,205	0,226
3 55% Lã	0,1	0,316	0,372	0,391	0,440	0,555
	0,5	0,301	0,320	0,347	0,372	0,451
	1	0,312	0,338	0,350	0,394	0,428
	5	0,222	0,240	0,259	0,282	0,298
4 42% Lã	0,1	0,321	0,341	0,375	0,411	0,449
	0,5	0,302	0,318	0,342	0,387	0,412
	1	0,304	0,325	0,344	0,362	0,389
	5	0,234	0,251	0,279	0,319	0,356

Tal como já observado para as amostras sem tratamento, também no caso das amostras sujeitas ao nanoacabamento a degradação de cor aumenta com o tempo de exposição à radiação, para todas as amostras tratadas.

Nas amostras 1 e 2 observou-se que à medida que se aumentou a concentração de TiO₂ diminuiu a degradação. Nas amostras 3 e 4 para a concentração de 0,5 g/l as diferenças de cor foram inferiores às que se verificaram para a concentração de 1 g/l.

Tabela 9 - Classificação segunda a norma AATCC

Amostras	Concentração de TiO ₂ (g/l)	Classificação segunda a norma AATCC				
		Tempo de exposição no QUV (horas)				
		2	4	8	12	24
1 100% Lã	0,1	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	0,5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	1	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
2 52% Lã	0,1	5	5	5	4-5	4-5
	0,5	5	5	5	5	4-5
	1	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5
3 55% Lã	0,1	5	5	5	4-5	4-5
	0,5	5	5	5	5	4-5
	1	5	5	5	4-5	4-5
	5	5	5	5	5	5
4 42% Lã	0,1	5	5	5	4-5	4-5
	0,5	5	5	5	5	4-5
	1	5	5	5	5	4-5
	5	5	5	5	5	4-5

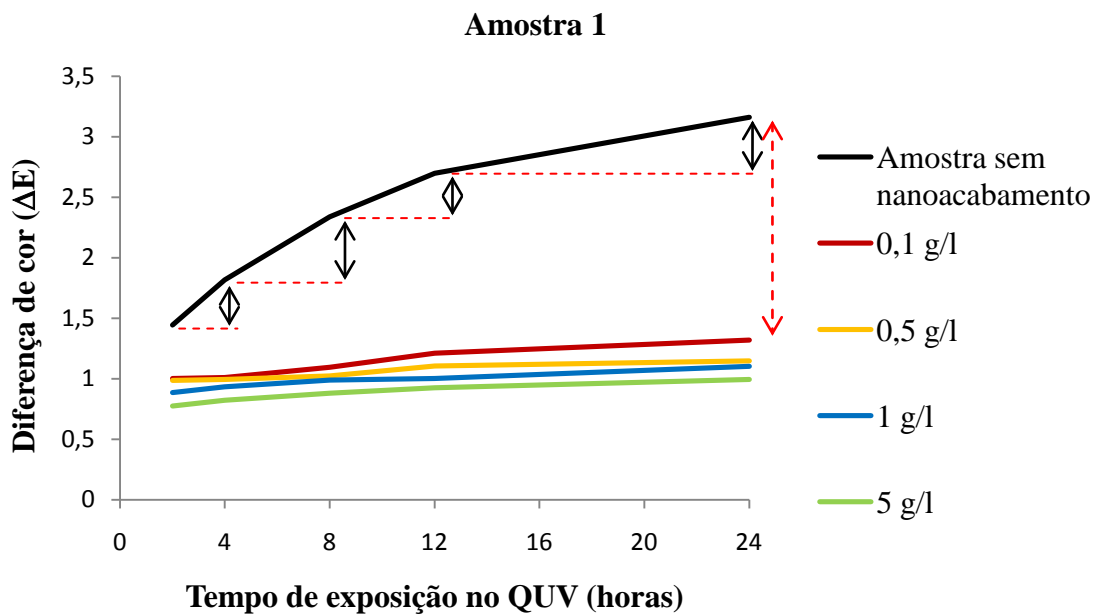


Gráfico 4 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra 1 (100% Lã) com nanoacabamento

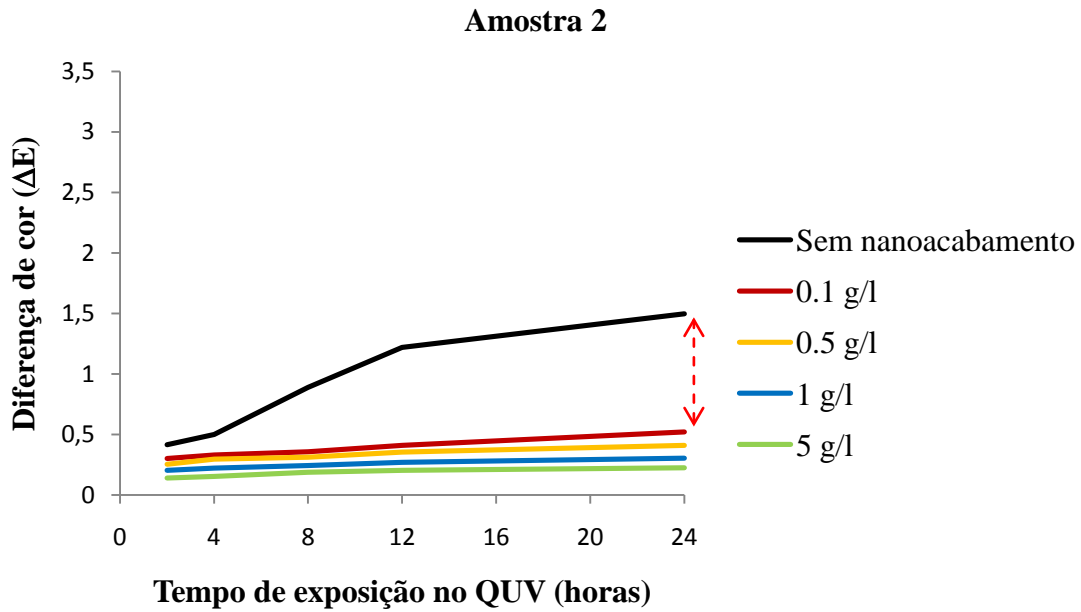


Gráfico 5 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra2
(52% Lã) com nanoacabamento

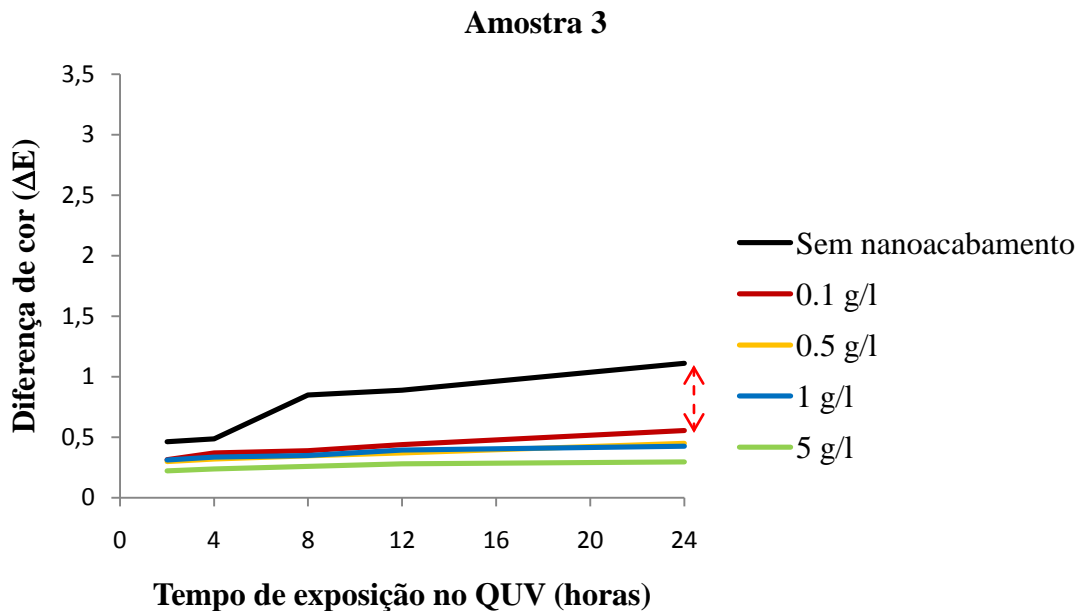


Gráfico 6 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra3
(55% Lã) com nanoacabamento

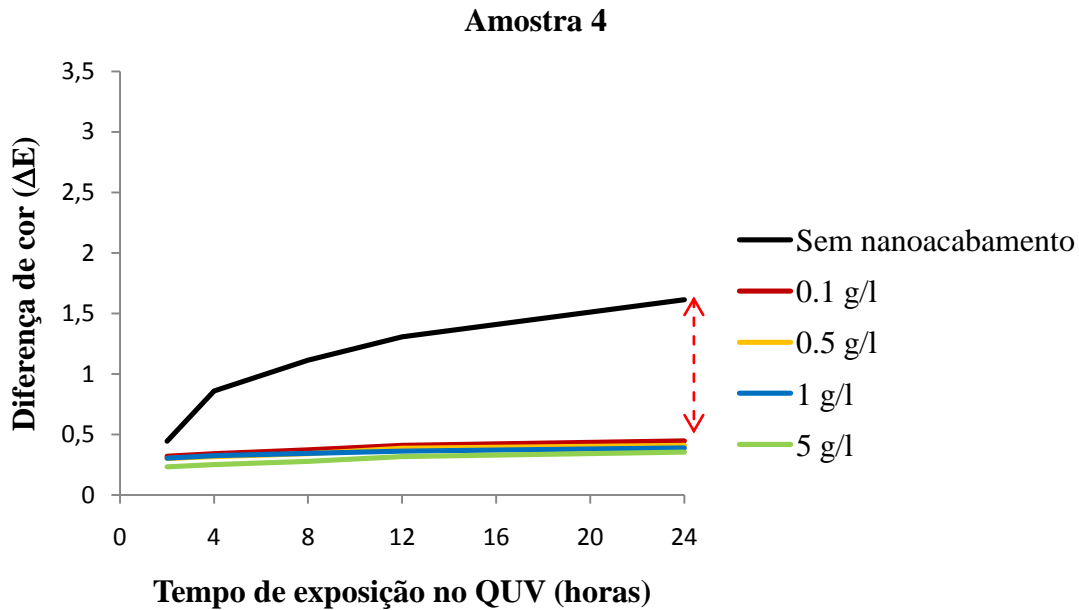


Gráfico 7 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para a amostra4 (42% Lã) com nanoacabamento

No gráfico 4, referente à amostra 1, pode observar-se que a degradação da cor é praticamente constante ao longo do tempo de exposição ao QUV. Para a mesma amostra, sem tratamento, isto não se verificava. Relativamente às concentrações de 0,5 g/l e 1 g/l as diferenças de cor observadas são praticamente iguais.

Pode-se ainda observar que na amostra 1 foi onde o nanoacabamento se mostrou mais eficiente. Nas amostras 2 e 4 o nanoacabamento produziu efeitos semelhantes. Na amostra 3, a diferença entre as amostras não tratadas e as tratadas é inferior.

Na amostra 4 o efeito da concentração não foi tão notório (Gráfico 6). Para a amostra 3 as curvas relativas às concentrações de 0,5 g/l e 1 g/l são muito semelhantes (Gráfico 5).

4.1.2.1 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

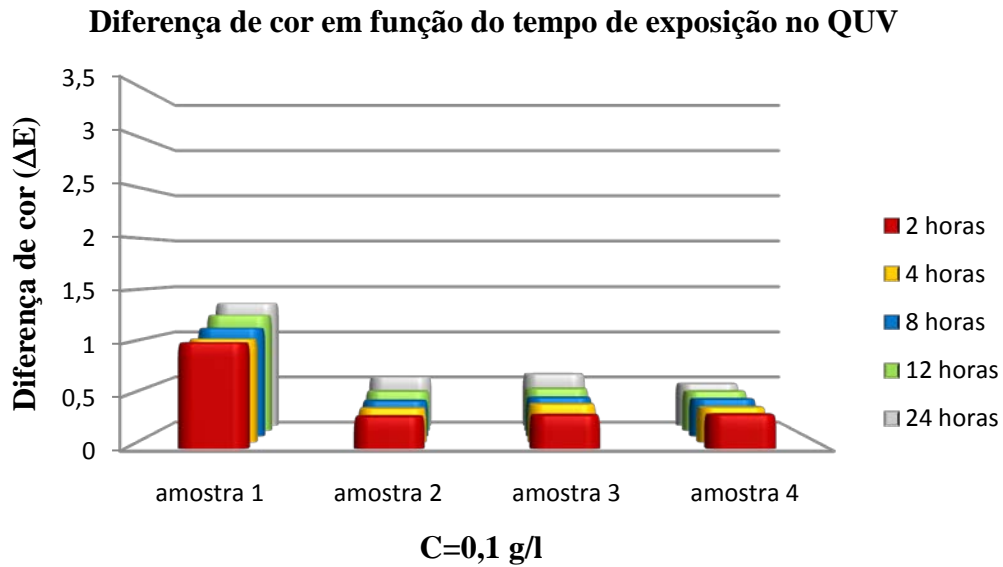


Gráfico 8 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de $C=0,1 \text{ g/l}$ de TiO_2

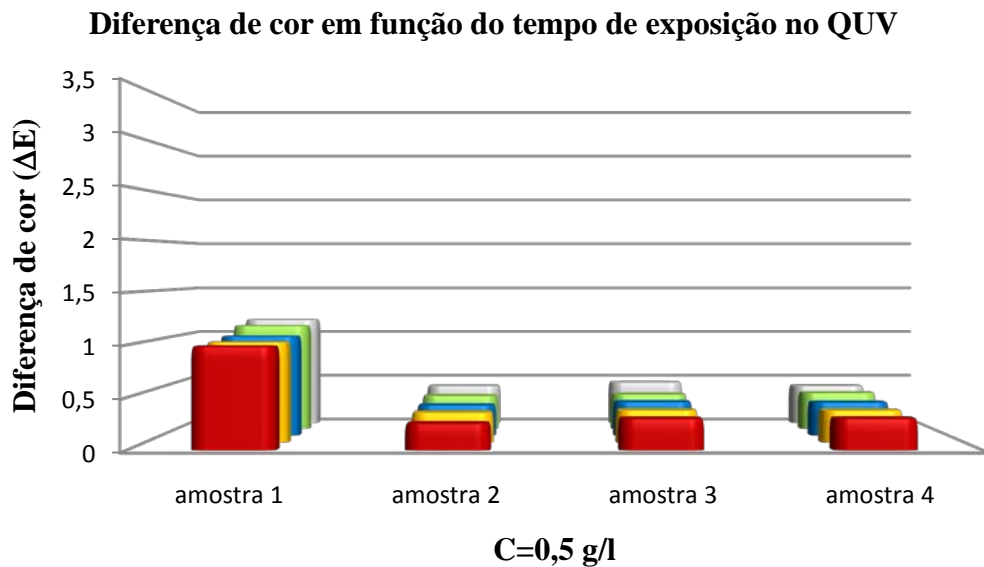


Gráfico 9 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de $C=0,5 \text{ g/l}$ de TiO_2

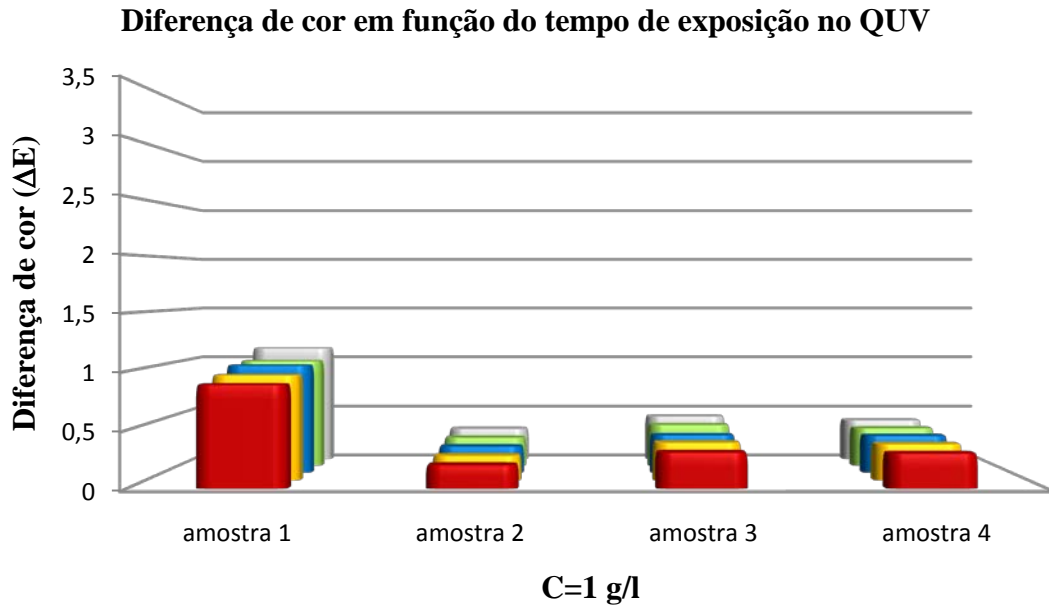


Gráfico 10 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=1 g/l de TiO₂

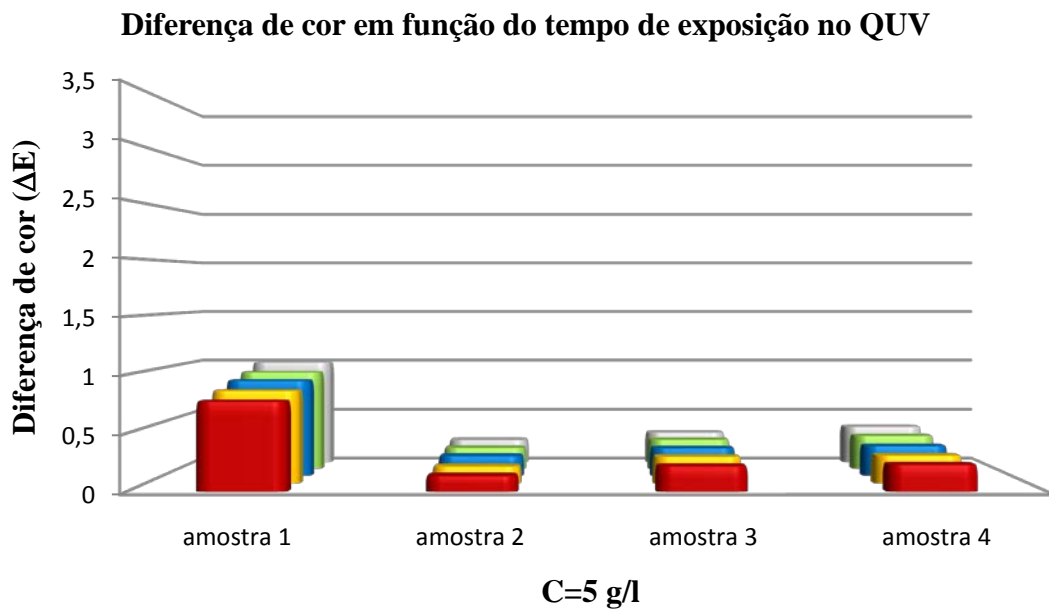


Gráfico 11 - Diferença de cor em função do tempo de exposição no QUV para as amostras com nanoacabamento de C=5 g/l de TiO₂

4.2 - FACTOR DE PROTECÇÃO ULTRAVIOLETA

4.2.1 - AMOSTRAS SEM NANOACABAMENTO

Tabela 10 - Factor de protecção ultravioleta (UPF) para as amostras sem nanoacabamento

Amostras	Antes da exposição no QUV			Após 24 horas de exposição no QUV		
	UPF médio	UPF	Classificação Segundo a norma AS/NSZ 4399-2000	UPF médio	UPF	Classificação Segundo a norma AS/NSZ 4399-2000
1 100% Lã	17,2	15	Boa	12,2	10	Má
2 52% Lã	14,1	10	Má	10,7	10	Má
3 55% Lã	13,6	10	Má	11,4	10	Má
4 42% Lã	15,2	15	Boa	12,8	10	Má

Da análise dos valores da tabela anterior podemos observar que para qualquer uma das amostras, o valor do UPF diminuiu após a exposição de 24 horas no QUV.

Antes da exposição no QUV a amostra que apresenta maior UPF é a amostra 1 (100% lã), seguindo-se a amostra 4 (42% lã / 54% poliéster / 4% elastano).

As amostras 3 (55% lã /45% poliéster) e 2 (52% lã /48% poliéster) são as que apresentam menores valores de UPF.

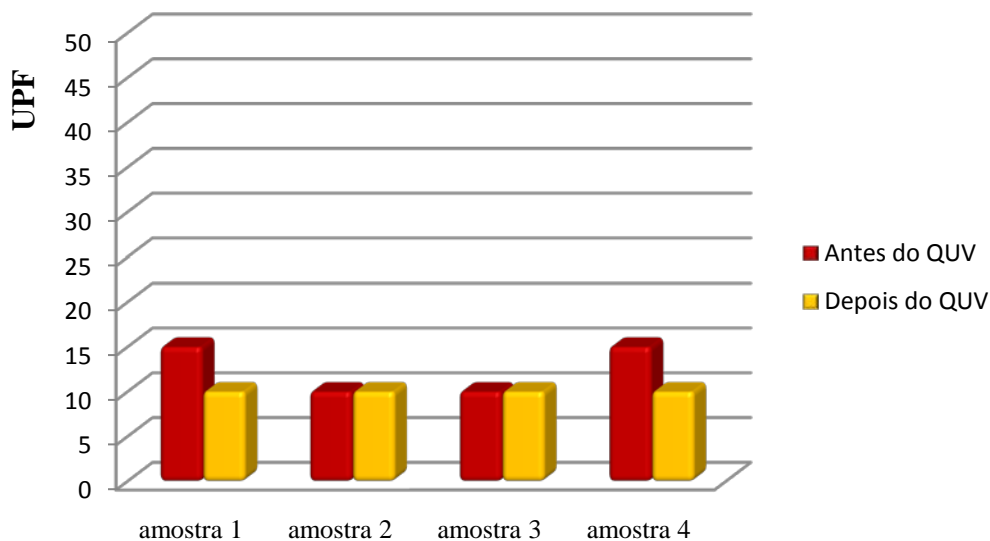


Gráfico 12 - UPF das amostras sem nanoacabamento, antes e após exposição ao QUV

As amostras 1 e 4 são as que apresentam maior UPF antes de sujeitas ao ciclo de degradação no QUV. Sendo estas, também, as que apresentaram maior decréscimo no valor do UPF após 24 horas de exposição à radiação.

Nas amostras 2 e 3 o valor do UPF, antes e depois do ciclo de 24 horas no QUV, não sofreu qualquer alteração.

Após 24 horas de exposição no QUV as quatro amostras apresentam valores de UPF iguais.

4.2.2 - AMOSTRAS COM NANOACABAMENTO

Tabela 11 - Factor de protecção ultravioleta (UPF) para as amostras com nanoacabamento

Amostras	Concentração de TiO ₂ (g/l)	Antes da exposição no QUV			Após 24 horas de exposição no QUV		
		UPF médio	UPF	Classificação Segundo a norma AS/NSZ 4399-2000	UPF médio	UPF	Classificação Segundo a norma AS/NSZ 4399-2000
1 100% Lã	0,1	34,6	30	Muito Boa	30,1	30	Muito Boa
	0,5	68,2	50 +	Excelente	62,1	50 +	Excelente
	1	129,3	50 +	Excelente	117,1	50 +	Excelente
	5	152,1	50 +	Excelente	140,4	50 +	Excelente
2 52% Lã	0,1	53,1	50	Excelente	48,4	45	Excelente
	0,5	93	50 +	Excelente	84,1	50 +	Excelente
	1	144,1	50 +	Excelente	138,7	50 +	Excelente
	5	164,4	50 +	Excelente	131,6	50 +	Excelente
3 55% Lã	0,1	50,9	50	Excelente	44,6	40	Excelente
	0,5	74,6	50 +	Excelente	70,3	50 +	Excelente
	1	140,8	50 +	Excelente	126,3	50 +	Excelente
	5	180,1	50 +	Excelente	162,1	50 +	Excelente
4 42% Lã	0,1	51,6	50	Excelente	42,7	40	Excelente
	0,5	84,2	50 +	Excelente	75	50+	Excelente
	1	127,4	50 +	Excelente	101,2	50+	Excelente
	5	181,2	50 +	Excelente	153,1	50 +	Excelente

Tal como já observado nas amostras sem nanoacabamento, também no caso das amostras com nanoacabamento o valor do UPF diminui, em todas as amostras, quando estas são sujeitas à radiação no QUV.

Para quaisquer das amostras, o valor do UPF aumentou com o aumento da concentração das nanopartículas de dióxido de titânio.

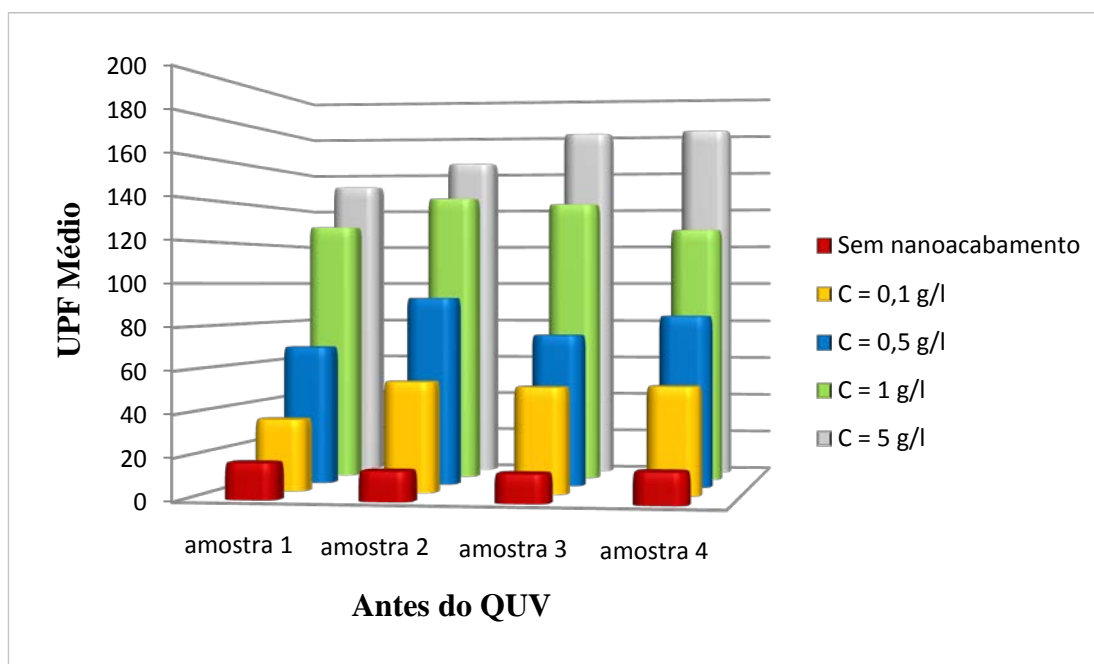


Gráfico 13 - UPF médio em função da concentração (Antes do QUV)

Para a concentração de 5 g/l as amostras que apresentaram maior valor de UPF foram a amostra 3 e a amostra 4. No caso da concentração de 1 g/l os valores mais altos de UPF foram observados nas amostras 2 e 3. Para a concentração de 0,5 g/l a amostra que registou maior UPF foi a 2.

As amostras 2, 3 e 4 apresentaram valores de UPF praticamente iguais para a concentração de 0,1 g/l. Apesar do valor do UPF da amostra 1 ter aumentado significativamente após o nanoacabamento (15 para 30 na concentração 0,1 g/l e de 15 para 50+ nas concentrações restantes) esta foi a amostra que apresentou menores valores. Antes do nanoacabamento esta amostra era a que apresentava maior valor de UPF.

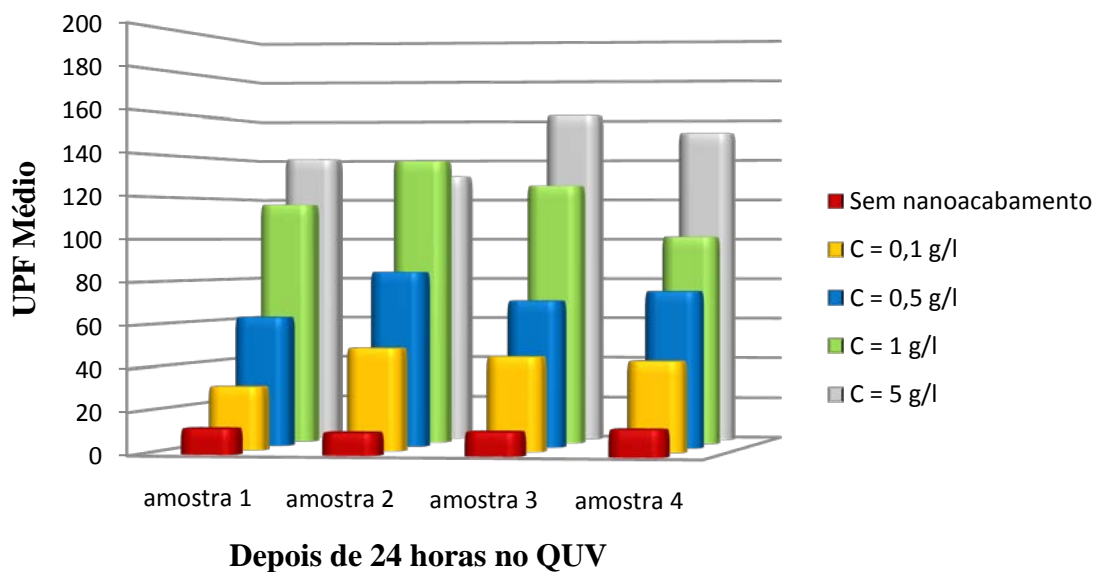


Gráfico 14 - UPF médio em função da concentração (Depois do QUV)

Após exposição de 24 horas ao QUV todas as amostras sofreram um decréscimo no valor do UPF. Na amostra 2 observou-se um desvio de comportamento em relação às restantes amostras, após exposição à radiação UV no QUV a amostra com maior concentração em nanopartículas de dióxido de titânio apresentou menor valor de UPF do que a amostra com C = 1g/l.

De entre as amostras a que sofreu um acréscimo superior no valor do UPF após o nanoacabamento foi a amostra 2, seguindo-se a amostra 3 e a 4 (Tecidos mistos). A amostra 1 foi aquela que sofreu o menor aumento do valor do UPF após o tratamento.

4.3 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Usou-se a espectroscopia de absorção no infravermelho para investigar as mudanças estruturais na superfície da amostra 1 (100% lã), originadas pela exposição ao QUV e pelo nanoacabamento com TiO₂ de C = 5 g/l (Gráfico 14).

4.3.1 - COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM NANOACABAMENTO COM AS AMOSTRAS COM NANOACABAMENTO

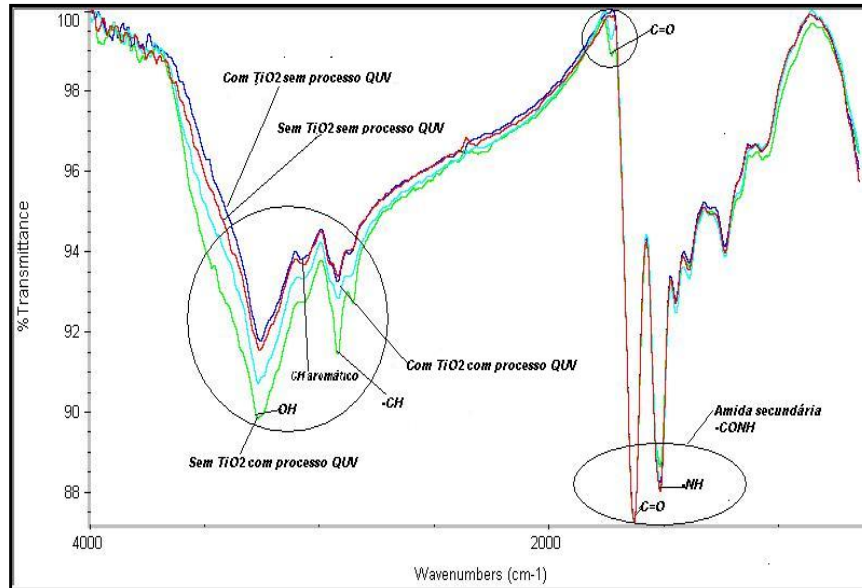


Gráfico 15 - Espectro de FTIR da amostra 1 (100% Lã) com e sem nanoacabamento
(Com e sem QUV)

A análise de FTIR permite demonstrar a eficiência do nanoacabamento na amostra 1 (100% Lã) de forma a minimizar o fotoamarelecimento.

Observa-se uma significativa mudança quando se compara a lã sem e com a presença de TiO_2 no pico correspondente ao grupo hidroxilo – OH ($3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$). Isto deve-se à presença do ligante acrílico aniónico sobre a superfície das fibras bem como ao aumento da hidrofiliidade quando se expõe as amostras, com e sem tratamento, a 24 horas de exposição solar. ⁽²⁰⁾

As mudanças observadas na região entre 1700 e 1200 cm^{-1} , correspondente ao grupo amida existente na estrutura química da lã, não foram significativas.

Contudo, pode observa-se uma diferença significativa nos picos correspondentes aos grupos – CH aromático (3086 cm^{-1}), - CH dos alcenos (2920 cm^{-1}) e C = O (1700 cm^{-1}), quando se comparam as amostras com o nanoacabamento e sem o nanoacabamento. Na amostra com nanoacabamento a presença desses grupos funcionais, responsáveis pelo amarelecimento da lã, tem menor intensidade do que na lã não tratada. O que demonstra a eficiência do tratamento proposto na fotoprotecção, bem como na protecção UV. ⁽²⁰⁾

4.4 - DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO

Para avaliar as propriedades de hidrofiliidade ou molhabilidade da amostra 1 (100% lã), com e sem nanoacabamento, efectuou-se a medição ângulo de contacto. Na figura 30 pode observar-se que as amostras com tratamento apresentam maior ângulo de contacto e conseqüentemente menor hidrofiliidade.

Quando comparamos as amostras, sujeitas ao QUV durante 24 horas com as amostras não expostas à radiação, verifica-se que as expostas à radiação apresentam menor ângulo de contacto e maior hidrofiliidade.

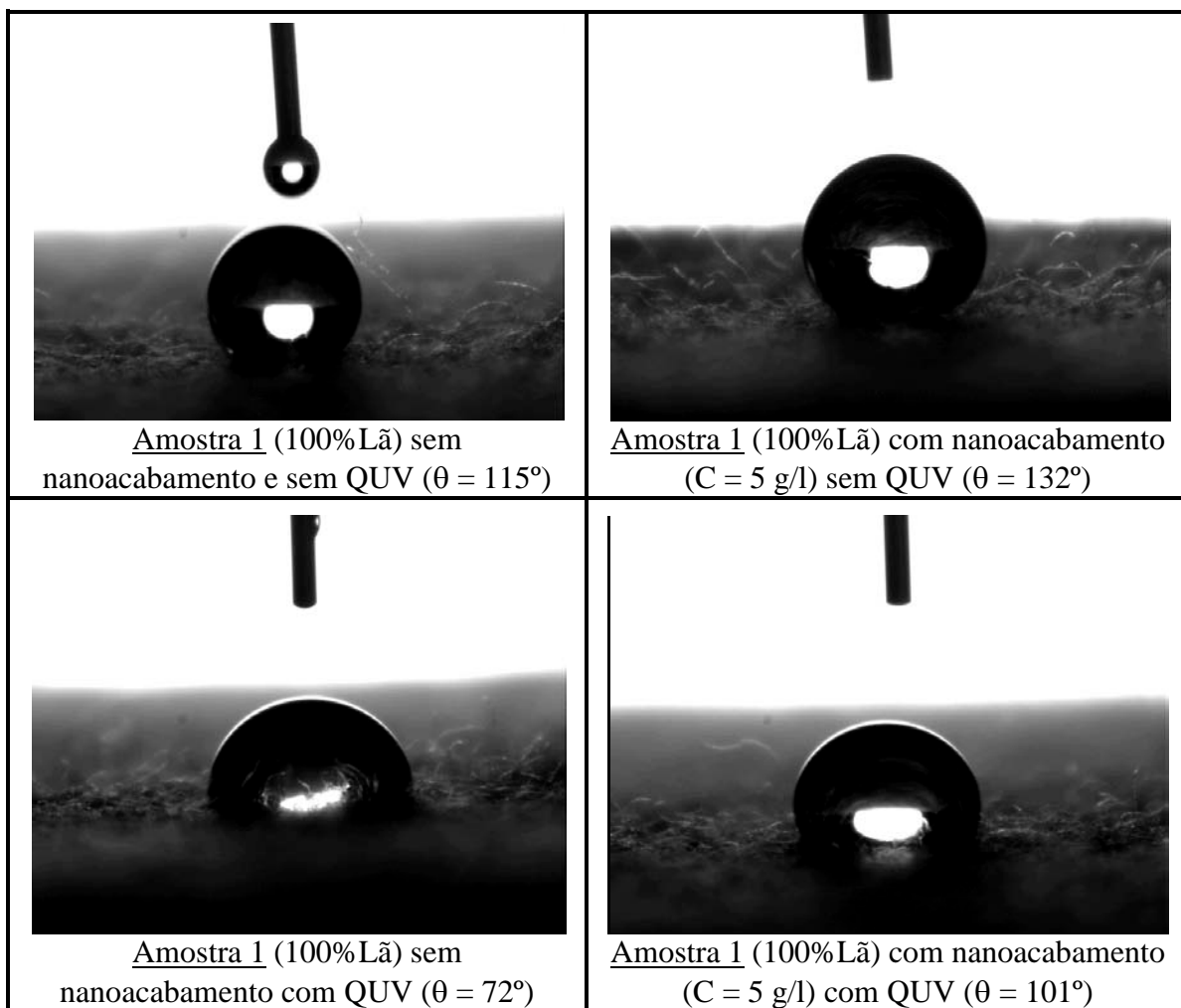


Figura 30 - Valores do ângulo de contacto da amostra 100% Lã com nanoacabamento (C = 5 g/l) e sem nanoacabamento

Como expectável, a exposição das amostras ao QUV leva a uma degradação das fibras e, consequentemente, ao aumento da hidrofiliidade (menor ângulo de contacto).

A amostra tratada com TiO_2 apresenta valores superiores do ângulo de contacto, menor hidrofiliidade, o que mais uma vez vem a corroborar que o nanoacabamento a que foram sujeitas as amostras protege os tecidos da fotodegradação.

4.5 - MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

As imagens SEM da amostra 1 (100% Lã) sem nanoacabamento e com nanoacabamento (C = 5 g/l) são apresentadas na figura 31.

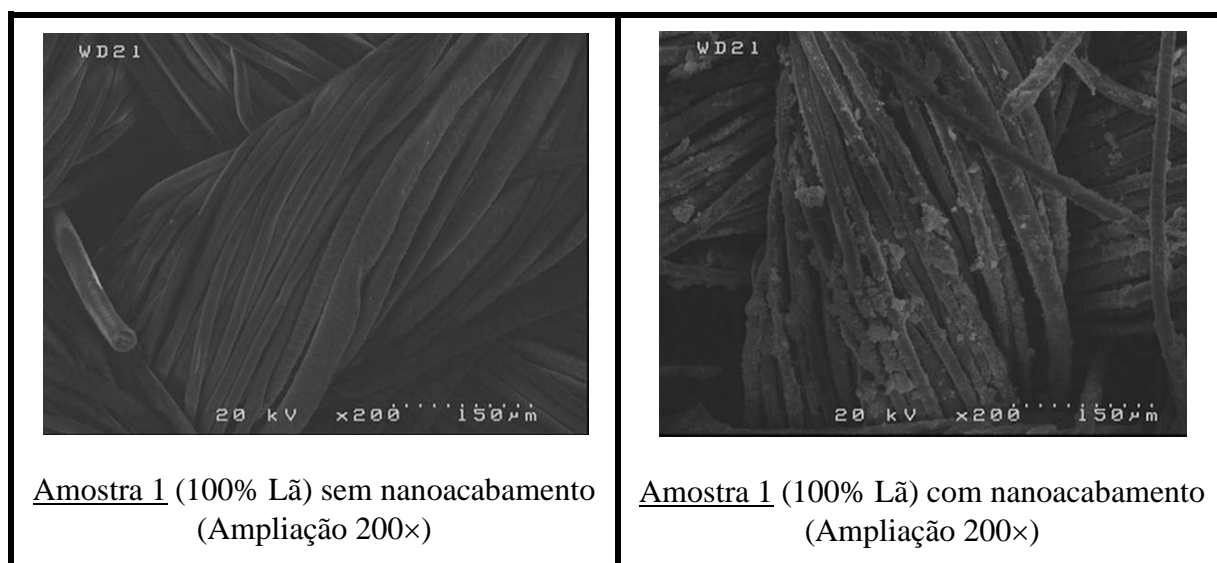


Figura 31 - Imagens SEM da amostra 100% Lã sem e com nanoacabamento

Pelas micrografias apresentadas podemos comprovar a existência de partículas de TiO_2 na superfície da amostra 1 (100% Lã), sendo visível uma modificação superficial do substrato em estudo quando comparamos as amostras com e sem tratamento.

4.6 - CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

4.6.1 - DIÂMETRO MÉDIO

O diâmetro médio das nanopartículas de TiO_2 foi determinado através de espalhamento de luz dinâmico (DLS).

A amostra foi diluída na proporção de 1:500 (v/v) em água desionizada e a distribuição de tamanho (por intensidade) foi avaliada efectuando-se três leituras da amostra.

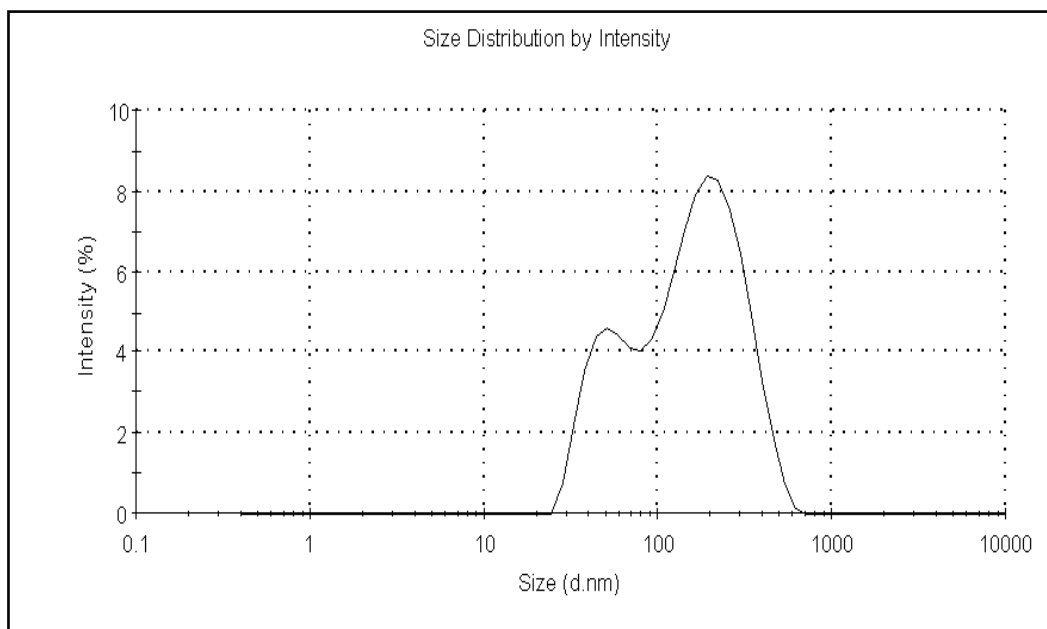


Gráfico 16 - Diâmetro médio das partículas de TiO_2

A amostra apresenta nanopartículas com tamanhos que variam entre 10 e 1000 nm o que contraria os dados fornecidos pelo fabricante Essa diferença deve-se à formação de agregados entre as nanopartículas, o que provoca aumento significativo nas leituras dos tamanhos.

4.6.2 - DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

Na difracção de raios-X (XRD) foi detectada a presença de 80% de TiO_2 na forma de anatase e aproximadamente 20% na forma de rutilo.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Este estudo incidiu sobre a protecção de tecidos de lã e mistos à radiação ultravioleta de forma a evitar o fotoamarelecimento utilizando para o efeito um nanoacabamento com nanopartículas de TiO₂.

A escolha do dióxido de titânio deveu-se ao facto de ser um produto que apresenta propriedades específicas adequadas a novas aplicações, tais como a elevada reflectibilidade, a elevada estabilidade química e a elevada capacidade de absorção de radiação ultravioleta. Para além destas propriedades é um produto inócuo tanto do ponto de vista ecológico como toxicológico. A utilização de nanopartículas permitiu a utilização de menores quantidades de dióxido de titânio devido ao aumento da superfície de contacto.

Os resultados obtidos mostram um decréscimo dos valores da diferença de cor nas amostras tratadas. Após 24 de exposição a radiação UV artificial, verificou-se que as amostras tratadas com maior quantidade de dióxido de titânio apresentavam menores valores para a diferença de cor.

A análise da diferença de cor obtida para as quatro amostras testadas permite verificar os níveis de percepção do ser humano para as diferenças colorimétricas. De uma maneira geral, aceita-se que o olho humano não tem capacidade para distinguir diferenças de cor menores que um. Todas as amostras sem nanoacabamento apresentaram diferenças colorimétricas superiores a um após 24 horas de exposição aos raios UV.

A amostra 100% lã sem nanoacabamento, após 24 horas de exposição à radiação no QUV, apresentou um valor de diferença de cor de 3,2 classificada de “facilmente distinguível” pela norma AATCC. As amostras de tecidos mistos apresentaram valores mais baixos, no entanto as amostras 2 e 4 apresentaram diferenças de cor classificadas em “distinguível” pela referida norma. A amostra 3 apresentou uma diferença de cor de 1,1 classificada de “pequena”.

Depois de terem sido tratadas com TiO_2 , após 24 horas de exposição no QUV, todas as amostras apresentaram diferenças de cor inferiores a um, excepto a amostra 100% lã. No entanto o maior valor em causa observou-se para a amostra tratada com menor quantidade de dióxido de titânio ($\Delta E = 1,3$), e é muito inferior ao observado na amostra sem tratamento.

Os resultados revelaram que o dióxido de titânio pode efectivamente reduzir a taxa de amarelecimento da lã, e que uma maior concentração de TiO_2 contribui para uma menor taxa de foto-oxidação e, consequentemente, redução do fotoamarelecimento.

As diferenças de cor observadas para as concentrações de TiO_2 mais elevadas comparativamente às obtidas para as concentrações mais baixas, levam-nos a concluir que a utilização das concentrações de 1 g/l e de 5 g/l não justificam o custo inerente à utilização de maiores quantidades de dióxido de titânio.

No que diz respeito ao factor de protecção ultravioleta, para as amostras sem nanoacabamento, verificou-se que de entre todas as amostras estudadas a amostra 100% lã era a que apresentava maior valor de UPF. O que comprova o facto da fibra de lã por si só já apresentar uma boa protecção à radiação ultravioleta.

Todas as amostras sofreram um aumento do valor do UPF após terem sido tratadas com o TiO_2 . Observou-se que existe uma correlação directa entre o aumento da concentração de dióxido de titânio e o valor do UPF.

O valor do UPF diminui quando as amostras são expostas à radiação UV no QUV tanto para as amostras tratadas como para as não tratadas. Todas as amostras não tratadas, após 24 horas de exposição no QUV, apresentam um factor de protecção ultravioleta de 10 classificada de “protecção má” pela norma AS/NZS 4399:1996.

No entanto, mesmo após 24 horas de exposição todas as amostras tratadas apresentam “protecção excelente” ou “muito boa”.

Da análise do espectro de absorção no infravermelho (FTIR) podemos concluir que a amostra sem tratamento sujeita ao QUV é a que apresenta maior intensidade na banda de absorção característica do grupo - OH, ao passo que a amostra com tratamento e sem QUV é a que apresenta um pico de menor intensidade.

O aumento de grupos – OH comprova que as amostras sem nanoacabamento são mais hidrofílicas do que as amostras com nanoacabamento. Este aumento da hidrofílicidade comprova que as amostras não tratadas sofrem maior degradação quando expostas à radiação solar artificial, no QUV.

CAPÍTULO VI – PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho procurou estudar-se a influência de um acabamento com nanopartículas de dióxido de titânio no factor de protecção UV e no fotoamarelecimento de tecidos de lã e mistos. No entanto, pensa-se poder complementar este estudo com outras linhas de investigação futuras, nomeadamente:

- Utilização de amostras com diferentes percentagens de lã e outras matérias primas;
- Aplicação das nanopartículas de dióxido de titânio usando diferentes métodos de aplicação, tais como: Recobrimento e pulverização (aerógrafo);
- Verificação de qual das estruturas rutilo e anatase é mais apropriada para ser usada como bloqueador ou absorvente de radiação UV;
- Determinação da solidez à lavagem do nanoacabamento;
- Verificação da influência do nanoacabamento nas propriedades mecânicas de tracção, na resistência à formação de borboto, resistência ao rasgo e resistência à abrasão;
- Determinação das principais propriedades termo físicas, permeabilidade à água e ao vapor de água e resistência evaporativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E WEBOGRAFIA

1. **PERKINS, Warren.** Acabamentos funcionais e têxteis de alto desempenho. *Química Têxtil, N°74*. [Online] Março de 2004. [Citação: 15 de Novembro de 2009.] <http://www.abqct.com.br>.
2. Camada de Ozônio. [Online] [Citação: 21 de Outubro de 2009.] <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u9272.shtml>.
3. **GOVEIA, Jane, MARTINS, Oswaldo e HIPÓLITO, Márcio.** Desenvolvimento de um sistema com simulador solar para determinação de protecção à radiação ultravioleta oferecida por tecidos. *Metrologia*. [Online] Setembro de 2003. [Citação: 24 de Outubro de 2009.] <http://www.scribd.com/doc/6682130/prot-A-RadiaCao-Uv-Por-Tecidos>.
4. **WULCAN, Cláudio.** Radiação ultravioleta, camada de ozônio e saúde Humana. *CEPTC-Ministério da ciência e tecnologia*. [Online] [Citação: 20 de Outubro de 2009.] <http://ceptc.inpe.br>.
5. SBD-Sociedade brasileira de dermatologia. [Online] [Citação: 20 de Outubro de 2009.] <http://www.sbd-sp.org.br>.
6. **JUAN, Riva.** O que é o UPF de um tecido ? *Química Têxtil, N°73*. [Online] Dezembro de 2003. [Citação: 22 de Dezembro de 2009.] <http://www.abqct.com.br>.
7. Arpansa. *Sun Protective Clothing*. [Online] [Citação: 27 de Novembro de 2009.] <http://arpansa.gov.au>.
8. **SÁNCHEZ, José.** Têxteis inteligentes. *Química Têxtil, N°82*. [Online] Março de 2006. [Citação: 25 de Novembro de 2009.] <http://www.abqct.com.br>.
9. **RUPP, Jürg.** Textiles for protection against harmful ultraviolet radiation. *International Textil Bulletin*. Novembro de 2001, pp. 8-20.
10. UPF fashion. *New Options to Keep UV Rays at Bay*. [Online] [Citação: 15 de Outubro de 2009.] <http://www.kser.ksu.edu/library/cltxt2/mf2521.pdf>.
11. **NEVES, Jorge.** O estado de arte dos têxteis técnicos, aplicações práticas de micro e nanocamadas. [Online] [Citação: 12 de Janeiro de 2010.] [http://www.nds.ufrgs.br/Paper%20Porto%20Alegre%202\[1\].PDF](http://www.nds.ufrgs.br/Paper%20Porto%20Alegre%202[1].PDF).
12. **ARAÚJO, Mário e CASTRO, E.:** *Manual de engenharia têxtil*. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. Vol. I.

13. **SOARES, Graça.** *Estudo da estabilidade de um novo tipo de corante disperso-reactivo para a lã.* Departamento de Engenharia de Têxtil, Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 1993. Dissertação de Mestrado.
14. Mudança de Cor em Concreto. [Online] [Citação: 18 de Maio de 2010.] <http://www.acrigs.com.br>.
15. **OLIVEIRA, Fernando.** *Tingimento da poliamida 6.6 com corantes reactivos para lã e algodão após alteração superficial com descarga plasmática de dupla barreira dielectrica (DBD).* Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 2009. Dissertação de Mestrado.
16. **MAGALHÃES, Maria.** *Indução plasmática da mercerização em materiais celulósicos.* Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 2007. Dissertação de Mestrado.
17. *Spectraflash 600 Plus-Operadores Manual.* s.l. : Datacolor International, 1997.
18. *Accelerated Weathering Tester (QUV)-Manual de instruções.* 2000.
19. *New trends in photobiology (Invited Review) photodegradation of keratin and other structural proteins.* **SMITH, G:J.** s.l. : B: Biology, 1995, Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 27, pp. 187-198.
20. Fibras Proteicas. [Online] [Citação: 1 de Maio de 2010.] <http://clovisbezerra.tripod.com>.
21. Índice UV. [Online] [Citação: 12 de Janeiro de 2010.] <http://www.citeve.pt/writeDoc>.
22. Programa sol amigo. [Online] [Citação: 13 de Dezembro de 2009.] http://solamigo.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=73&itemid=112.
23. Programa sol amigo. [Online] [Citação: 13 de Dezembro de 2009.] http://solamigo.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=72&itemid=111.
24. Sun Protection Ratings. [Online] [Citação: 15 de Outubro de 2009.] <http://www.sunproof.com/ratings.htm>.
25. Tensão superficial. [Online] [Citação: 23 de Maio de 2010.] http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm.
26. The chemical and physical structure of merino wool. [Online] [Citação: 12 de Maio de 2010.] <http://www.csiro.au/resources/pfk1.html>.
27. Tipo de pele. [Online] [Citação: 6 de Janeiro de 2010.] <http://www.citeve.pt/html-cache/writedoc>.

28. **MARQUES, Cyntia.** *Potencialidades e limitações da aplicação simultânea de aromas e de pigmentos sensíveis ao calor e à luz em artigos de moda praia.* Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho. Guimarães : s.n., 2004. Dissertação de Mestrado.
29. *Reducing photoyellowing of wool using nano TiO₂.* **MONTAZER, Majid e PAKDEL, Esfandiar.** Tehran : s.n., 2010, The American Society of Photobiology.
30. **HATCH, Kathryn.** *Textil Science.* [ed.] University of Arizona. s.l. : West Publishing Company, 1993.

**ANEXO 1 – CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO E
RECOMENDAÇÕES TÉCNICAS DOS REAGENTES
UTILIZADOS NESTE ESTUDO**
